

**TIEFENVERTEILUNG
IMPLANTIERTER KRYPTONATOME
IN WOLFRAM-EINKRISTALLEN**

Friedebert Centmayer

1974
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TIEFENVERTEILUNG IMPLANTIERTER KRYPTONATOME
IN WOLFRAM-EINKRISTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Friedebert Centmayer
geb. in Langenbielau/Schlesien

München 1974



1. Berichterstatter Prof. Dr. R. Sizmann

2. Berichterstatter Prof. Dr. F. Fraunberger

Tag der mündlichen Prüfung 20. Februar 1974

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Reichweite und Channeling	2
2.1 Reichweite ohne Berücksichtigung der Gitter-anisotropie	2
2.2 Channeling	4
2.3 Defekterzeugung	7
3. Ausläufer der Tiefenverteilung in Wolfram	9
3.1 Reichweite- oder Diffusionsprofil?	9
4. Implantation	11
4.1 Löslichkeit von Edelgasen in Metallen	11
4.2 Niederenergetische Bestrahlung	11
4.2 Implantation durch Gitterführung	13
5. Experimente	14
5.1 Versuchsablauf	14
5.2 Probe und Probenvorbereitung	14
5.3 Abtrageverfahren	17
5.4 Beschleuniger und Implantation	18
5.5 Kryostat	20
5.6 Fixieren	21
5.7 Nachweis der implantierten Atome	21
6. Meßergebnisse	24
6.1 Beschreibung der gewonnenen Profile	24
7. Diffusion	30
7.1 Allgemeine Gesetzmäßigkeiten	30
7.2 Diffusion in Kristallen	30
7.3 Zenersche Theorie über den Zusammenhang zwischen D_0 und Q	32
7.4 Lösung der Differentialgleichung	34
7.5 Wirkung von Haftstellen auf die Diffusion	35
7.6 Lösung der Diffusionsgleichung bei konstanter Haftstellendichte	35

	Seite
8. Eingrenzung des Diffusionskoeffizienten	41
9. Größenverhältnisse im Kristall	42
9.1 Kugelmodell	42
9.2 Größen gelöster Atome	44
9.3 Abschätzung der Lösungsenergien	45
9.4 Eigenzwischengitteratome in Wolfram	47
10. Defektausheilung in Wolfram	49
11. Verschiedene Modelle zur Erklärung schneller Diffusionsvorgänge	51
11.1 Strahlungsinduzierte Diffusion	51
11.1.1 Vielstromtheorie	51
11.2 Zwischengitterdiffusion	53
11.3 "Fast Diffusors"	55
11.3.1 Befreiung ins Zwischengitter	55
11.3.2 Bindung Leerstelle - Fremdatom	56
11.4 Folgerungen	56
12. Verschiedene Modelle zur Erklärung der Höhe des Ausläufers	58
12.1 Gleichgewichtszustand	58
12.2 Quasistationärer Zustand	59
12.3 Haftstellenmodelle	59
12.3.1 Haftstellen mit einer einzigen Aktivierungsenergie	60
12.3.2 Asymmetrische Haftstellen	61
12.3.3 Verschiedene Haftstellen mit einem Spektrum von Aktivierungsenergien	62
12.3.4 Deutung des Verhaltens	66
13. Schlußfolgerungen	69
14. Zusammenfassung	70
15. Literaturverzeichnis	73

1. Einleitung und Problemstellung

Die Tiefe, bis zu der Ionen bei der Implantation in einen Festkörper unmittelbar eindringen können, ist durch das Targetmaterial, die Ionensorte und die Bestrahlungsenergie bestimmt. Bei Bestrahlung von Kristallen längs dicht gepackter Richtungen kann ein Teil der Projektionen durch Gitterführung größere Tiefen erreichen, weil dann kleine Stoßparameter mit den Targetatomen unterdrückt werden. Die Reichweiten für beide Fälle lassen sich in guter Näherung berechnen /1/.

Überraschenderweise werden in Wolfram nach Bestrahlung mit bestimmten Ionensorten wie z.B. Krypton und Xenon auch in wesentlich größeren Tiefen noch meßbare Konzentrationen gefunden. Diese Ausläufer der Tiefenverteilungen wurden als "supertails" bekannt /2/. Von praktischer Bedeutung sind ähnliche Verteilungen, die in Silizium als Targetmaterial beobachtet wurden /3/.

Die Untersuchung dieses Verhaltens bei Wolfram zeigte, daß der Ausläufer durch thermische Diffusion eines Teils der implantierten Atome nach der Bestrahlung zustande kommt.

Wahrscheinlich können an dieser Diffusionsausbreitung nur solche Projektilatome teilnehmen, die beim Einschuß auf bestimmten Plätzen im Kristallgitter zur Ruhe gekommen sind. Das Besondere dieser thermischen Diffusion ist, daß sie bereits bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden abläuft; ein "normaler" Leerstellenmechanismus kommt deshalb nicht in Frage.

Das Ziel dieser Arbeit ist, diesen besonderen Diffusionsprozeß im Falle von Kryptonionen, die in Wolfram implantiert wurden, experimentell zu untersuchen.

2. Reichweite und Channeling

2.1 Reichweite ohne Berücksichtigung der Gitteranisotropie.

Schnelle Ionen geben in Festkörpern durch elastische Stöße mit den Atomkernen (sog. nukleare Stöße) und durch Übertragung an die Elektronen Energie ab. Für den Energieverlust pro Längeneinheit in Bewegungsrichtung gilt

$$\frac{dE}{dR} = \left(\frac{dE}{dR}\right)_n + \left(\frac{dE}{dR}\right)_e \quad (2.1)$$

Die Indizes n und e bedeuten nuklear bzw. elektronisch.

Die Berechnung der nuklearen Abbremsung erfordert die Wahl eines geeigneten abgeschirmten Kernpotentials. Lindhard, Scharff und Schiött (LSS) /1/ verwenden das Thomas-Fermi-Potential. Die pro Stoß übertragene Energie T nimmt je nach Stoßparameter Werte zwischen 0 und

$$T_m = \frac{4 \cdot M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$$

an. In dimensionslosen Größen ist der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$d\sigma_n = \pi \cdot a^2 \cdot \frac{dt}{2 \cdot t^{3/2}} \cdot f(t^{1/2}) \quad (2.2)$$

dabei bedeuten

$$\varepsilon = \frac{a \cdot M_2}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 (M_1 + M_2)} \cdot E$$

$$\mathcal{S} = R \cdot N \cdot M_2 \cdot 4 \pi \cdot a^2 \cdot \frac{M_1}{(M_1 + M_2)^2}$$

$$t = \frac{\xi^2 \cdot T}{T_m} = \xi^2 \cdot \sin^2(\delta/2)$$

E ist die Energie, R die Reichweite, N die Zahl der streuenden Atome pro Volumeneinheit, Z_1, Z_2, M_1, M_2 sind Ordnungszahl und Massenzahl des Projektils bzw. Targets, δ ist der Streuwinkel im Schwerpunktsystem. $a = a_0 \cdot 0,8853 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$ ist der Thomas-Fermi-Abschirmradius mit $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ (Bohrscher Wasserstoffradius). $f(t^{1/2})$ ist eine für alle Projektil-Target-Kombinationen gültige Funktion. Der Verlauf von $(d\xi/dg)_n$ ist in Abbildung 1 dargestellt.

Der elektronische Energieverlust wird für den hier interessierenden Fall ($E < 100 \text{ keV}$) gut durch das Modell von Firsov /4/ beschrieben /6/7/8/. Die pro Stoß übertragene Energie ist

$$T_e(r_0) = \frac{B}{(1 + br_0)^5} \text{ eV} \quad (2.3)$$

mit $B = 4,3 \cdot 10^{-8} (Z_1 + Z_2)^{5/3} \cdot v$;

und $b = 3,1 \cdot 10^7 \cdot (Z_1 + Z_2)^{1/3}$;

v ist dabei die Geschwindigkeit des Projektils in cm/s, r_0 der Stoßparameter in cm.

Um den elektronischen Energieverlust zu erhalten, muß über alle vorkommenden Stoßparameter gewichtet integriert werden, nach Hvelplund und Fastrup /9/ führt das zu

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_e = 5,15 \cdot 10^{15} \cdot N \cdot (Z_1 + Z_2) \frac{v}{v_0} \text{ eV/cm} \quad (2.4)$$

$$\text{mit } v_0 = \frac{Z_1 \cdot e^2}{\hbar} ; N \text{ in } \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} .$$

Dieses Ergebnis unterscheidet sich nur wenig von dem, das Lindhard und Scharff /10/ auf andere Weise erzielten

$$\left(\frac{dE}{dz}\right)_e = N \cdot f_e \cdot 8\pi e^2 \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z} \frac{v}{v_0} \quad (2.5)$$

$$\text{mit } f_e = Z_1^{1/6}$$

in den verallgemeinerten Größen wird (2.5)

$$\text{zu } \left(\frac{dE}{dR} \right)_e = k \cdot E^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\text{mit } k = \frac{0,0793 \cdot Z_1^{1/2} \cdot Z_2^{1/2} (A_1 + A_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} A_1^{3/2} \cdot A_2^{1/2}} \quad (2.6)$$

A_1 und A_2 sind Atomgewichte (Abb. 1).

Die Weglänge, die ein Ion zurücklegt, bis es zur Ruhe kommt, ist gegeben durch

$$R(E) = \int_E^0 \frac{dE'}{dE'/dR} \quad (2.7)$$

Die Integration wird von LSS in verallgemeinerten Größen für verschiedene Werte von k durchgeführt (Abb. 2).

2.2 Channeling

In Einkristallen ist zu beachten, daß ein Ion, das sich entlang Atomreihen oder Atomebenen bewegt, durch sukzessive Kleinwinkelstöße durch das Gitter geführt werden kann. Deshalb sind die nuklearen Energieverluste sehr klein und das Ion wird hauptsächlich elektronisch abgebremst [11/ (Channeling)]. Der maximale Winkel ψ_c zwischen Teilchenbewegungsrichtung und Atomreihe, bei dem noch Gitterführung wirksam ist, wird von Lindhard abgeschätzt:

$$\psi_c = \psi_1 = \sqrt{\frac{2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{d \cdot E}} \quad \text{wenn } \psi_1 < \frac{a}{d}$$

bzw.

$$\psi_c = \psi_2 = \sqrt{\frac{\sqrt{3} \cdot a}{2 \cdot d}} \cdot \psi_1 \quad \text{wenn } \psi_1 > \frac{a}{d}$$

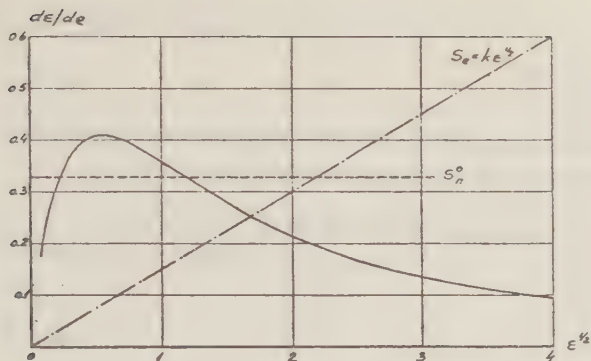


Abb. 1: Nuklearer Energieverlust in Abhängigkeit von der Energie nach LSS

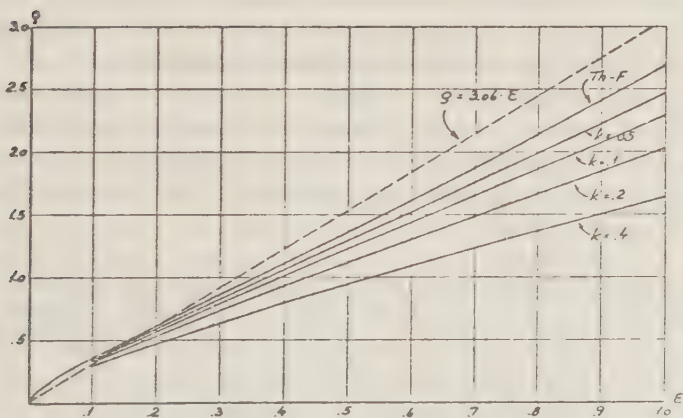


Abb. 2: Reichweite in Abhängigkeit von der Energie nach LSS

d ist der Atomabstand in der Atomreihe. Genauere Berechnungen finden sich bei Varelas und Sizmann /12/.

Für Krypton-Ionen von 27 keV, die sich in Wolfram in $\langle 100 \rangle$ -Richtung ($d=3,16 \text{ \AA}$) bewegen, beträgt der kritische Winkel $\psi_c = 9,2^\circ$.

Die Reichweite gut geführter Ionen kann nach Gleichung (2.3) abgeschätzt werden, wenn man als Stoßparameter die halbe Breite des von den Atomreihen gebildeten Kanals einsetzt /7/. Nur ein kleiner Teil des geführten Strahls erreicht, verursacht durch Gitterfehler und thermische Schwingungen (bei leichten Projektilteilchen auch durch Einzelstöße mit Elektronen), weniger als die maximale Reichweite.

Nicht alle einfallenden Ionen gelangen in den geführten Strahl. Auch wenn die Bestrahlung genau in Achsenrichtung erfolgt, trifft ein Teil der Projektilionen unvermeidlich unter so kleinen Stoßparametern auf die Oberflächenatome, daß dort starke Ablenkungen ($\psi > \psi_c$) erfolgen und somit die Bedingungen für die Strahlführung nicht erfüllt sind. Diese Projektilteilchen werden in erster Näherung im Kristall die gleiche Tiefe erreichen, wie man sie für amorphes Material berechnet /1/.

Es ist also verständlich, daß man experimentell im wesentlichen zwei Reichweiten erhält. Sie sind in der integralen Reichweiteverteilung, die angibt, wieviele Ionen weiter als bis zur angegebenen Tiefe eingedrungen sind, als Bereiche mit großer Steigung zu erkennen. (Abb. 3).

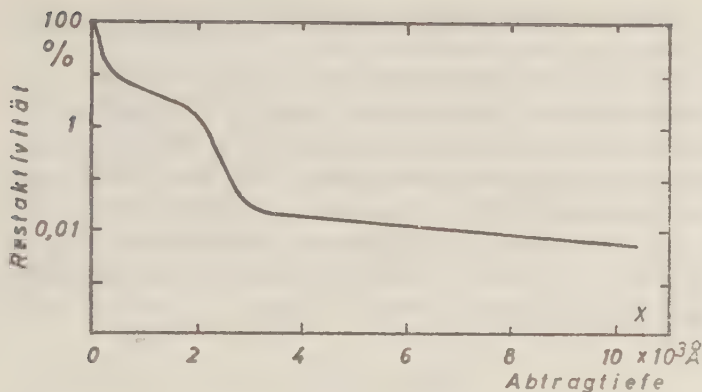


Abb. 3 Typische Tiefenverteilung (integral) in Wolfram-Einkristallen nach Bestrahlung in einer niedrig indizierten Richtung. (27 keV, $\langle 100 \rangle$).

2.3 Defekterzeugung

Die durch nukleare Stöße übertragenen Energien können ausreichen, daß Targetatome aus ihren Gitterplätzen entfernt werden, wobei jeweils eine Leerstelle zurück bleibt. Das angestoßene Atom trifft auf benachbarte Gitteratome und kann, wenn die übertragene Energie ausreicht, weitere Verlagerungen bewirken /13/. Projektilionen können nach der Abbremsung in selbst erzeugten Leerstellen oder im Zwischengitter zur Ruhe kommen. In Wolfram beträgt die Mindestenergie, mit der ein Atom durch Stoß verlagert werden kann, etwa 40 eV /14/.

Die Verteilung der Defekte, die bei der Implantation von Ionen in amorphes Material erzeugt werden, stimmt mit der Reichweiteverteilung überein /1/. In grober Näherung haben beide die Form einer Gaußverteilung. Höhere Momente der Verteilungen wurden von Winterbon, Sigmund und Sanders /15/ untersucht.

Wegen der Zunahme des Wirkungsquerschnitts für nukleare Stöße bei niedrigen Energien können auch gut geführte Ionen am Ende ihres Weges noch nukleare Stöße erleiden und dabei Defekte erzeugen. Andersen und Sigmund /16/ haben theoretisch nachgewiesen, daß in jedem Fall Defekte erzeugt werden, wenn die Ordnungszahl der Projektile größer ist als die der Targetatome. Dies wird durch Versuche untermauert, bei denen nach Bestrahlung von Wolfram-Kristallen mit Wolfram-137 oder Radon-222 kein Ausläufer in der Tiefenverteilung gefunden wurde /17/.

3. Ausläufer der Tiefenverteilung in Wolfram

In Wolframkristallen findet man nach Ionen-Bestrahlung bei Raumtemperatur längs niedrig indizierter Richtungen eine Besonderheit: In Tiefen, die die Reichweiten auch der geführten Ionen bei weitem überschreiten, gibt es noch gut meßbare Konzentrationen an Projektilteilchen (Abb. 3). Derartige Ausläufer wurden in Wolfram bis jetzt nach Bestrahlung mit Natrium-, Argon-, Krypton-, Rubidium-, Xenon-, Cäsium-, Kalium- und Chrom-Ionen gefunden /16/17/.

3.1 Reichweite- oder Diffusionsprofil?

Die Vermutung, daß einige besonders gut geführte Teilchen bis in so große Tiefen vordringen können /18/19/, wurde von Davies und Jespergård /20/ entkräftet, als sie fanden, daß die Form des Ausläufers unabhängig ist von der Einstrahlungsrichtung, wenn diese nur von einer niedrig indizierten Richtung genügend wenig abweicht. An einem Wolframkristall mit (111) -Oberfläche wurde einmal nach Bestrahlung mit Xenon-133-Ionen von 20 keV in $[111]$ -Richtung die Tiefenverteilung bestimmt. Die gleiche Messung wurde durchgeführt nach einer Bestrahlung des selben Kristalls in der $[11\bar{1}]$ -Richtung, die mit $[111]$ einen Winkel von $70,7^\circ$ einschließt. Die Reichweite der an der Oberfläche gestreuten und die der geführten Ionen waren dabei um den Faktor $\cos(70,7^\circ)$ kürzer. Die Neigung des Ausläufers blieb jedoch bei beiden Versuchen gleich.

Daß thermische Diffusion bei der Entstehung des Ausläufers entscheidend ist, stellten Herrmann, Lutz und Sizmann /21/ fest. Sie fanden, daß sich kein Ausläufer ausbildet, wenn eine Wolframprobe bei 78 K mit Krypton-85-Ionen bestrahlt wird, und das Profil noch bei dieser Tem-

peratur durch intensive Defektbildung mittels 50 keV- He^+ -Nachbestrahlung fixiert wird. Dagegen tritt er auf, wenn die Probe nach der Bestrahlung bei 78 K ohne Fixierung auf Raumtemperatur erwärmt wird. Bemerkenswert ist, daß Erhitzen der Probe nach der Bestrahlung auf 1200 C nicht zu einer Änderung des Profils führt /21/. Die Beständigkeit des Profils bei hohen Temperaturen wird verständig durch Experimente von Kornelsen und Mitarbeitern /22/23/24/, die zeigen, daß Edelgasatome, die in der Nähe von Gitterfehlern zu liegen kommen, von diesen sehr stark gebunden werden.

Herrmann, Lutz und Sizmann /21/ gelang es, die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses auf

$$0,3 < Q < 0,8 \text{ eV}$$

abzuschätzen.

4. Implantation

Wenn implantierte Atome bei der Bestrahlung nahe von Gitterdefekten zu liegen kommen, wird ihre Diffusion von Anfang an unterbunden. Es ist deshalb wichtig, schon bei der Implantation alle Störungen der Gitterstruktur so gut wie möglich zu vermeiden. Wie kann man nun möglichst viele Atome auf günstige Ausgangsplätze für die Diffusion bringen?

4.1 Löslichkeit von Edelgasen in Metallen

Edelgase lösen sich in Metallen nur in verschwindend kleinen Konzentrationen. Das ist verständlich, denn um so große Atome wie Krypton oder Xenon in ein Metallgitter einbauen zu können, muß die Umgebung beträchtlich verzerrt werden. Die dafür notwendige Energie ist im thermischen Gleichgewicht nicht merklich verfügbar. M.W. Thompson /26/ schätzt auf der Basis elastischer Verzerrungsenergien die Löslichkeit für große Edelgase in Kupfer am Schmelzpunkt auf etwa 10^{-40} Fremdatome pro Gitteratom ab.

4.2 Niederenergetische Bestrahlung

Die Energie zur Überführung eines Edelgasatoms ins Kristallinnere kann aber in Form von Bewegungsenergie zugeführt werden. Ein von außen kommendes Atom wird nur dann in der Lage sein, die Oberfläche zu durchdringen, wenn es sich den Targetatomen mindestens bis auf Entfernungen von der Größenordnung des halben Atomabstandes nähern kann. Ein Ion, das mit nur wenig mehr als der dazu notwendigen Grenzenergie eindringt, stößt immer mehrere Oberflächenatome zugleich an (Abb. 4). Die Energieübertragung eines bewegten Ions oder Atoms, wenn es einen Ring von Atomen im Zentrum durchläuft, wird von Andersen und Sigmund /16/ untersucht. Mit der von ihnen angegebenen Formel kann man

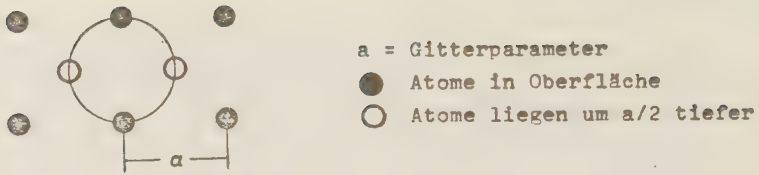


Abb. 4 Ringstruktur in $\langle 100 \rangle$ -Richtung

abschätzen, daß ein Krypton-85-Ion in eine $\langle 100 \rangle$ -Oberfläche von Wolfram nur eindringen kann, wenn seine Energie mindestens 70 eV beträgt.

Von Kornelsen und Mitarbeiter konnten auf polykristallines Wolfram /22/ und auf verschiedene Einkristalloberflächen /23/ geschossenes Krypton nur dann als inkorporiert nachgewiesen werden, wenn die Energie mehr als 115 eV betrug.

Erst bei einigen keV Bestrahlungsenergie werden nahezu alle einfallenden Kryptonionen im Wolfram festgehalten. Die Computersimulationen für das selbe System von Smith und Carter /27/ stehen in guter Übereinstimmung mit den Messungen.

Bei größeren Ionen ist die zum Eindringen in die Oberfläche erforderliche Energie bereits so hoch, daß dabei Gitterdefekte erzeugt werden können. Wegen der geringen Eindringtiefe werden Gitterführungseffekte bei diesen Energien noch nicht wirksam. Die eingeschlossenen Atome kommen also im Bereich der größten Defektdichte zur Ruhe. Ersetzungsstöße, bei denen ein Gitteratom angestoßen wird und das Ion dessen Platz einnimmt, sind sehr wahrscheinlich /28/.

4.3 Implantation durch Gitterführung

Wenn man mit höheren Energien als etwa 5 keV implantiert, lassen sich die Vorteile der Gitterführung ausnützen. Die Reichweite der ungeführten Teilchen ist viel kürzer als die der geführten: im Fall von 27 keV Krypton-85-Ionen in $\langle 100 \rangle$ -Wolfram betrug die für ungeführte Ionen etwa 500 Å, die für geführte etwa 2000 Å. Die von den ungeführten Ionen erzeugten Defekte werden deshalb die Diffusion der geführt gebremsten Atome nicht mehr unmittelbar beeinflussen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß geführte Teilchen aus der Gitterführung ausbrechen, ist umso geringer, je kleiner die mittlere Amplitude der thermischen Schwingungen ist. Die mittlere Reichweite geführter Ionen ist deshalb bei tieferen Temperaturen größer. Howe und Channing /29/ implantierten Xenon-133-Ionen von 40 keV in $\langle 100 \rangle$ -Richtung in Wolfram bei 295 K und 18 K. Die Unterschiede in den Tiefenverteilungen waren dabei nur gering. Dagegen gelang es Davies et al. /30/ den Anteil von Kalium-42 im Ausläufer etwa um den Faktor 100 auf 6 % der Gesamtmenge zu erhöhen, wenn sie die Probe bei der Implantation mit 40 keV in $\langle 100 \rangle$ -Richtung von Raumtemperatur auf 30 K abkühlten. Ob die großen Unterschiede zwischen Kalium und Xenon darauf zurückzuführen sind, daß die geführten Ionen wegen der verschiedenen Massen unterschiedliche Defektkonzentrationen erzeugen, ist nicht sicher.

Bei den weiter unten beschriebenen Experimenten in Wolfram wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Eine wesentlich bessere Gitterführung ist bei noch tieferen Temperaturen nicht zu erwarten. Die mittlere thermische Amplitude beträgt nämlich bei 77 K 0,022 Å, wobei die Nullpunktsschwingungen bereits 0,018 Å ausmachen, während die mittlere Auslenkung bei Raumtemperatur 0,078 Å beträgt /31/32/.

5. Experimente

5.1 Versuchsablauf

Bei 77 K wurden Krypton-Ionen, von denen ein Teil radioaktives Krypton-85 war, in $\langle 100 \rangle$ -Richtung mit 27 keV in die Oberfläche eines Wolframkristalls implantiert. (s. Abschn. 5.4) Bei dieser Temperatur findet noch keine merkliche Diffusion statt. Danach wurde die Probe jeweils für eine Zeit zwischen 10 und 30 Minuten auf eine Temperatur zwischen 200 und 300 K erwärmt, um die Diffusion zu ermöglichen.

Die Profilbestimmung konnte nur bei Raumtemperatur erfolgen. Es mußte also verhindert werden, daß sich das Profil nach der vorgesehenen Temperzeit noch weiter verändern konnte. Zu diesem Zweck wurde die Probe nach der Temperaturbehandlung auf 77 K abgekühlt. Durch α -Bestrahlung wurden dann im Bereich des Krypton-Atom-Profiles Defekte erzeugt, an denen die Projektilatome festgehalten wurden. (s. Abschn. 5.6)

Eine integrale Profilkurve der Kryptonatome wurde durch mehrmaliges Entfernen dünner Schichten nach einem elektrochemischen Verfahren (Abschn. 5.3) und Nachweis der radioaktiven Krypton-Atome (s. Abschn. 5.7) im jeweils verbleibenden Kristall durch ihre Strahlung aufgenommen.

5.2 Probe und Probenvorbereitung

Die Probe war ein von der Firma Materials Research gelieferter Wolfram-Kristall von 6,5 mm Durchmesser und etwa 8 mm Länge. (Reinheitsanalyse Tab. 1) Die Probenachse verlief in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Der Kristall wurde in die Bohrung eines Kupferblocks mit einem bei tiefer Temperatur gut wärmeleitenden Kleber /32/ (Stycast 2650 FT mit Härter 24 LV der Firma Emerson und Cuming Inc.) eingeklebt. Die-

ser Probenblock wurde nach einer Orientierungsbestimmung des Kristalls nach der Laue-Methode so auf Endmaß abgefräst, daß die neue Grundfläche senkrecht zur $\langle 100 \rangle$ -Achse des Kristalls stand. Der Probenblock hatte nun eine Grundfläche von 8 x 8 mm und war etwa 8 mm hoch, wobei der Kristall etwa 4 mm nach oben herausragte. Nach der Bearbeitung wurde die Orientierung überprüft; dabei ergab sich eine Fehlorientierung von weniger als 1° .

Die Kristalloberfläche, etwa eine (100) -Ebene, wurde zunächst auf einer Vibrationspoliermaschine mit Aluminiumoxid von 0,3 μm Korngröße als Schleifmittel in Wasser geglättet und dann durch Elektropolieren weiterbehandelt. Der dazu verwendete Elektrolyt war 0,5 n Natronlauge, die durch einen Magnetrührer in einem Becherglas (100 ml) langsam bewegt wurde. Bei höchstens 20 C wurden zwischen dem Kristall, der von oben her den Elektrolyten berührte, als Anode und einem Edelstahlblech als Kathode 6 V angelegt /34/. Die Anordnung ist in Abbildung 5 dargestellt. Die damit erzielte Abtragrate betrug etwa 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ /35/. Auf diese Weise wurden auch vor jeder Bestrahlung etwa 10 μm abgetragen, um Reste von der vorausgegangenen Messung und die von der Nachbestrahlung erfaßte Schicht vollständig zu entfernen.

Tabelle 1 : Reinheitsanalyse
nach Angaben des Herstellers in ppm

O	<	10	Ni		0.2
C	<	3.	Cu		0.1
Na		0.5	Zn		0.04
Mg		0.4	Ge	<	0.1
Al	<	0.5	Se	<	1.
Si	<	2.	Br	~	0.1
P	<	0.1	Zr	~	1.
S		0.6	Nb	<	50.
Cl		0.6	Mo		5.
K		0.2	In	<	2.
Ca		0.3	Cs	~	2.
Ti	<	0.3	Ta	~	3.
V	<	3.	Re	~	2.
Cr		0.3	Pt	~	3.
Mn		0.03	Au	~	1.
Fe		0.5	Hg	~	4.
			Pb		0.4

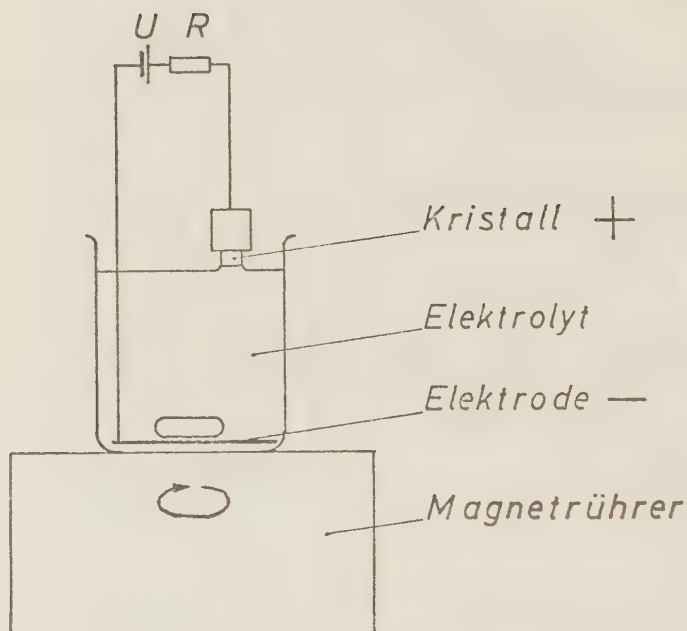


Abb. 5 Anordnung zur elektro-
chemischen Behandlung
der Probe.

5.3 Abtrageverfahren

Eine direkte Methode zur Bestimmung von Tiefenverteilungen ist das sukzessive Abtragen dünner Schichten, wobei die Menge an eingedrungenen Atomen entweder im abgetragenen Material oder im verbleibenden Teil der Probe gemessen wird. Verschiedene Verfahren, die häufig nur für bestimmte Materialien anwendbar sind, werden von Whetton beschrieben [7].

Das hier angewandte Verfahren an Wolfram durch Anodisches Oxidieren und nachfolgendes Ablösen der Oxidschicht ist sehr genau untersucht [36]. Die Anordnung war ähnlich wie die zum Elektropolieren verwendete. (Abb. 5) Der Kristall, der wieder nur die Flüssigkeitsoberfläche berührte, war Anode und ein Wolframlleck Kathode. Der Elektrolyt bestand zu gleichen Volumenteilen aus 0,04 n Salpetersäure und 0,4 n Kaliumnitrat-Lösung und wurde in einem 50-ml Beckerglas langsam gerührt. Nach Anlegen der Spannung wächst auf der Metalloberfläche eine Oxidschicht auf. Mit zunehmender Dicke fällt der Strom ab, so daß der Prozess von selbst zum Stillstand kommt. Man erhält auf diese Weise eine feste Beziehung zwischen angelegter Spannung und Dicke der Oxidschicht. Um eine gleichmäßigere Oxidschicht zu erhalten, wurde der Anfangsstrom durch einen Vorwiderstand von $3,9 \Omega$ begrenzt. Der Prozeß wurde abgebrochen, wenn der Strom auf etwa $50 \mu A$ gefallen war. Die höchste Spannung, bei der noch geschlossene Oxidschichten entstehen, beträgt 70 V; für große Schnitte war es notwendig, mehrmals nacheinander abzutragen.

In einem gerührten Bad von Kalilauge (1 g pro Liter) konnten die Oxidschichten innerhalb von zwei Minuten vollständig aufgelöst werden.

Die Beziehung zwischen der vom Metall entfernten Schichtdicke und der angelegten Spannung lautet

$$d = 11,5 + 5,45 \cdot 10^{-4} U$$

wenn die Spannung U in Volt eingesetzt wird /36/. Die Beziehung gilt für Spannungen über 5 V und ist etwa auf 2 % genau /7/, wobei keine Abhängigkeit von der Kristallorientierung festgestellt wurde /37/. Die genaue Eichung der Schichtdicken hat auf die weiter unten (Abschnitt 8) beschriebenen Ergebnisse keinen Einfluß, wenn nur eine feste Beziehung zwischen Spannung und Schichtdicke vorausgesetzt werden kann.

5.4 Beschleuniger und Implantation

Zur Bestrahlung wurde ein von Wittmaak /38/ entwickelter Beschleuniger verwendet, der in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist. Die durch Elektronenstoß in der Penning-Ionenquelle erzeugten Ionen konnten durch eine Bohrung von 1,5 mm Durchmesser in der dem Beschleuniger zugewandten Abschlußelektrode, die auf Kathodenpotential lag, austreten. Um nur einfach geladene Ionen zu erzeugen, wurde die Spannung zwischen Kathode und Anode mit 24 V knapp unter der für Zweifachionisation erforderlichen gehalten. Bei dieser Spannung und bei einem Gasdruck von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ Torr konnte die Ionenquelle bei einem Magnetfeld von 50 Gauß stabil gezündet werden.

Die Absauglinse ist so ausgebildet, daß bei einem Spannungsverhältnis $U_A/U = 1/60$ der niederenergetische Brennpunkt der Beschleunigungslinse im "crossover" liegt und auf diese Weise ein Strahl von weniger als 2° Divergenz entsteht. Zu der bei den Versuchen verwendeten Beschleunigungsspannung von 27 kV war also eine Absaugspannung von 450 V nötig.

Das Gas zur Ionisierung wurde einer von der Firma Amersham-Buchler bezogenen Glasampulle entnommen, in der Krypton 85 in Krypton auf etwa 14 % angereichert war. Die Bestrahlung erfolgte bei etwa $3 \cdot 10^{-2}$ μA über 30 Sekunden. Die damit erzeugte Implantationsdichte betrug für die geführten Ionen etwa $3 \cdot 10^{12}$ pro cm^2 .

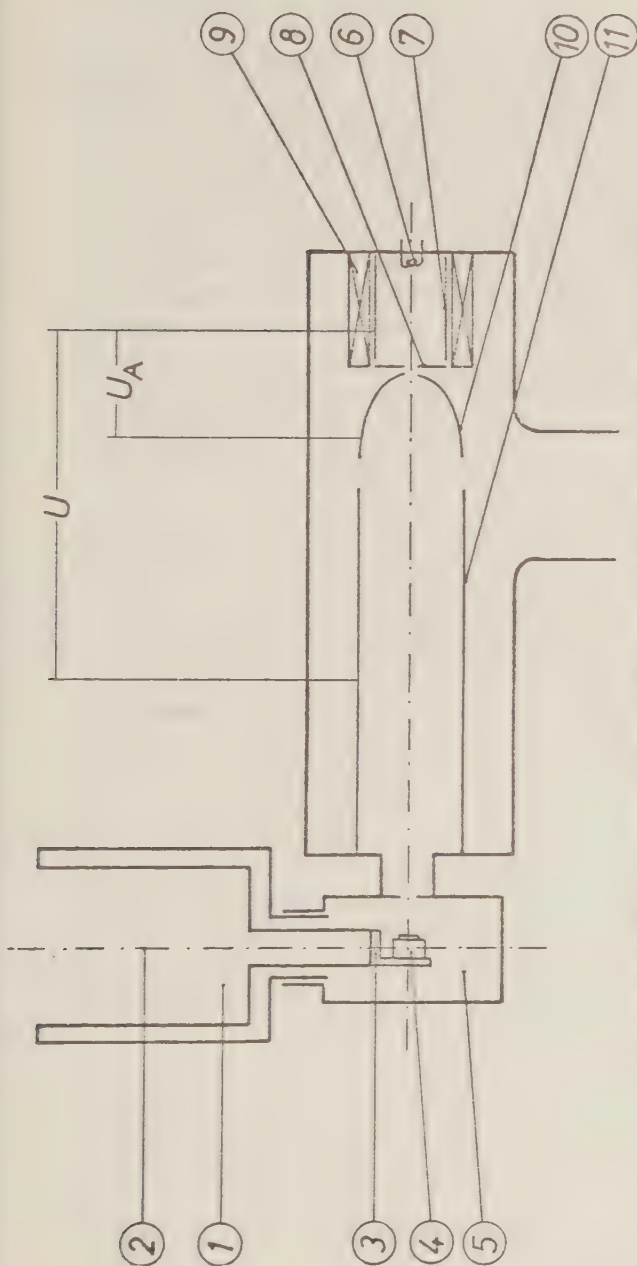


Abb. 6 Kryostat und Beschleuniger (schematisch)

- | | | |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------|
| (1) Stickstoffgefäß | Ionenquelle: | (10) Absaugelektrode |
| (2) Drehachse | (6) Kathode | (11) Beschleunigungsrohr |
| (3) Probenhalter | (7) Anode | |
| (4) Probenblock mit Probe | (8) Abschlußelektrode | |
| (5) Probenkammer | (auf Kathodenpotential) | |
| | (9) Magnetspule | |

5.5 Kryostat

Der Kryostat bestand aus einem Gefäß für flüssigen Stickstoff, das einen schmalen Fortsatz nach unten hatte (Abb.6). Den unteren Abschluß dieses Schwanzteils bildete die Probenhalterung aus Kupfer. An der Probenhalterung war ein Heizwiderstand befestigt, um Temperaturen zwischen Stickstofftemperatur und Raumtemperatur einstellen zu können. Während des Tempervorgangs konnte das Kühlmittel durch einen Verdränger aus PTFE aus dem Schwanzteil entfernt werden; dadurch ließen sich die Einstellzeiten verkürzen. Zum Abkühlen wurde der Verdränger herausgezogen, so daß der flüssige Stickstoff in Kontakt mit der Probenhalterung kam. Die Temperatur der Probe konnte geändert werden: beim Aufheizen mit maximal 75 K/min, beim Abkühlen mit maximal 40 K/min. An der Auflagefläche für den Probenblock waren Stufen eingefräst, so daß dieser reproduzierbar befestigt werden konnte.

Die Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen, das direkt am Probenblock mit einer Schraube befestigt werden konnte. Ein Harwell Temperature-Controller der Firma Oxford Instruments erlaubte es, die Temperatur auf etwa 1° konstant zu halten. Der Temperaturverlauf konnte durch einen Schreiber aufgezeichnet werden.

Der Kryostat als Ganzes war um eine vertikale Achse senkrecht zur Strahlachse drehbar gelagert. Zu Justierzwecken wurde die Probe durch einen planparallelen Spiegel ersetzt. Mit einem Fernrohr und einer punktförmigen Lichtquelle wurde die Apparatur so eingestellt, daß die Kristallachse in Bestrahlungsstellung besser als auf 2° mit der Strahlachse des Beschleunigers übereinstimmte.

5.6 Fixieren

Zur Fixierung des Profils nach der Temperbehandlung wurde der Kryostat mit der Probe um 90° gedreht. In dieser Stellung konnte ein mit Edelstahlfolie abgedecktes Polonium-210-Präparat bis auf etwa 2 mm an die Kristalloberfläche herangeschoben werden. Die Probe wurde bei 77 K etwa 15 Stunden lang bestrahlt. Die Präparatstärke betrug zur Zeit der Messung 0,2 Curie und war auf eine Fläche von ca. $0,1 \text{ cm}^2$ verteilt. Die α -Teilchen, die das Präparat verließen, hatten eine Energieverteilung mit einem breiten Maximum zwischen 1,2 und 2,5 MeV. Sie können 1,5 μm in den Kristall eindringen und führen auf ihrem Weg Stöße aus, die zu Verlagerungen von Gitteratomen führen. Im wesentlichen werden dabei Frenkeldefekte erzeugt.

Berechnungen von Defektdichten nach α -Bestrahlung aus Flächenquellen werden von Lück /39/ durchgeführt. Er stellt fest, daß die monoenergetische Bestrahlung einer Probe von einer Flächenquelle aus unter dem Raumwinkel 2π zu einer nahezu homogenen Defektverteilung bis zur Tiefe der maximalen Reichweite führt. Durch Überlagerung von Defektverteilungen, die von α -Teilchen mit verschiedenen Ausgangsenergien erzeugt werden, erhält man bis zur Reichweite der α -Teilchen mit der niedrigsten Energie eine konstante Defektdichte. Wenn man davon ausgeht, daß etwa 20 % der primär bei 77 K erzeugten Frenkeldefekte auch bei Raumtemperatur stabil bleiben, so läßt sich die Defektdichte auf etwa $3 \cdot 10^{-5}$ pro Atom abschätzen. Dies entspricht einer mittleren Entfernung von etwa 32 Gitterabständen zwischen 2 Defekten.

5.7 Nachweis der implantierten Atome

Bei der Aufnahme der Tiefenverteilung kann das nach jedem Abtrageschritt im Kristall verbliebene radioaktive Krypton durch seine β -Strahlung nachgewiesen werden. Dazu wurde ein Halbleiterdetektor (Ortec A - 035 - 025 - 100) ver-

wendet. Durch eine Bleikammer mit mindestens 5 mm Wandstärke, in die der Zähler eingebaut war, konnte der Nulleffekt klein gehalten werden; er betrug typisch 3,8 Impulse pro Minute. Die Elektronik bestand aus Einheiten der Firma Ortec: Vorverstärker Nr. 124, Einkanal-Hauptverstärker Nr. 486, Zählgerät mit Zeitvorwahl Nr. 715.

Die Verstärkungsfaktoren der Anlage haben eine hohe Konstanz ($\sim 10^{-3}$). Die Kanalgrenzen des Hauptverstärkers waren so gewählt, daß nur die untere Grenze, die den Untergrund zum größten Teil abschneidet, einen geringen Einfluß auf die Zählrate hatte.

Den Weg, den β -Teilchen im Wolfram zurücklegen müssen, bevor sie in den Zähler gelangen, ist klein gegenüber der mittleren Reichweite, so daß die Zählrate direkt proportional ist zu der Menge an Krypton-Atomen, die sich noch im Kristall befinden. Wegen der langen Halbwertszeit von 10,6 Jahren ist eine Zeitkorrektur nicht erforderlich.

Für jede Messung wurden insgesamt mindestens 2400 Impulse gezählt. Dazu waren Zeiten bis zu 10 Stunden erforderlich. Um Störungen leichter ausscheiden zu können, wurden alle Messungen in Teilabschnitten von 50 Minuten registriert. Der Untergrund wurde am Ende jeder Meßreihe bestimmt, nachdem noch einige μm durch Elektropolieren von der Probe entfernt worden waren. Die Zählrate für den Untergrund erfaßt somit den Nulleffekt und geringe immer auf der Probe verbleibende Restaktivitäten.

Fehlerbetrachtung zum Zählvorgang:

Der mittlere statistische Fehler der Zählrate $n = \frac{N}{t}$ eines einzelnen Meßvorgangs ist

$$n = \frac{\Delta N}{t} = \frac{\sqrt{N}}{t}$$

wobei N die Impulszahl und t die Meßzeit bedeuten.

Die normierte Menge A für die Tiefe x setzt sich aus verschiedenen Meßgrößen zusammen:

$$A = \frac{n_x - n_u}{n_o - n_u} \approx \frac{n_x - n_u}{n_o}$$

Dabei bezeichnen die Indizes

x die Tiefe x
o die Normierungstiefe
u Untergrund

Als Fehler der normierten Menge erhält man

$$A = \frac{1}{n_o} \cdot \sqrt{\frac{N_x}{t_x^2} + \frac{N_u}{t_u^2} + \frac{(n_x - n_u)^2}{n_o \cdot t_o}}$$

Die damit berechneten Fehler liegen zwischen 2 und $5 \cdot 10^{-4}$. Die wichtigsten Fehlergrenzen sind in Abb. 7 eingezeichnet.

6. Meßergebnisse

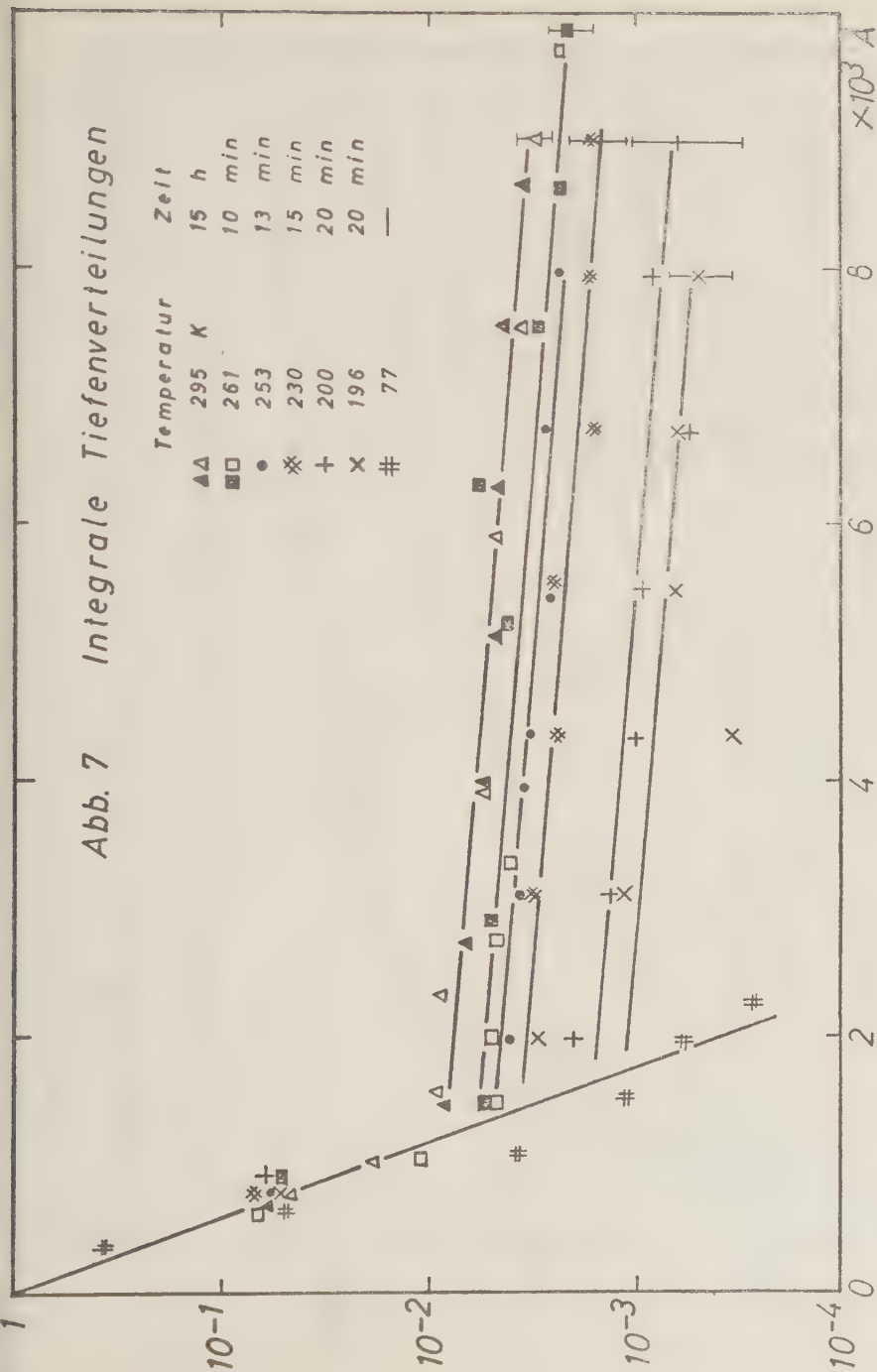
Durch Variation des Temperaturprogramms wurden verschiedene Profile gewonnen. Störungen in der Kristalloberfläche vergrößern den Anteil der ungeführt implantierten Atome. Für die Diffusion kommen jedoch nur gut geführt implantierte in Frage. Alle Profile wurden deshalb auf die Menge der gut geführt implantierten Atome bezogen, die Reichweiten zwischen 2000 und 3000 Å haben. Bei den im folgenden Abschnitt angegebenen Tiefenverteilungen bezeichnet die Stelle $x = 0$ die Normierungstiefe, die 1980 Å unter der Kristalloberfläche liegt.

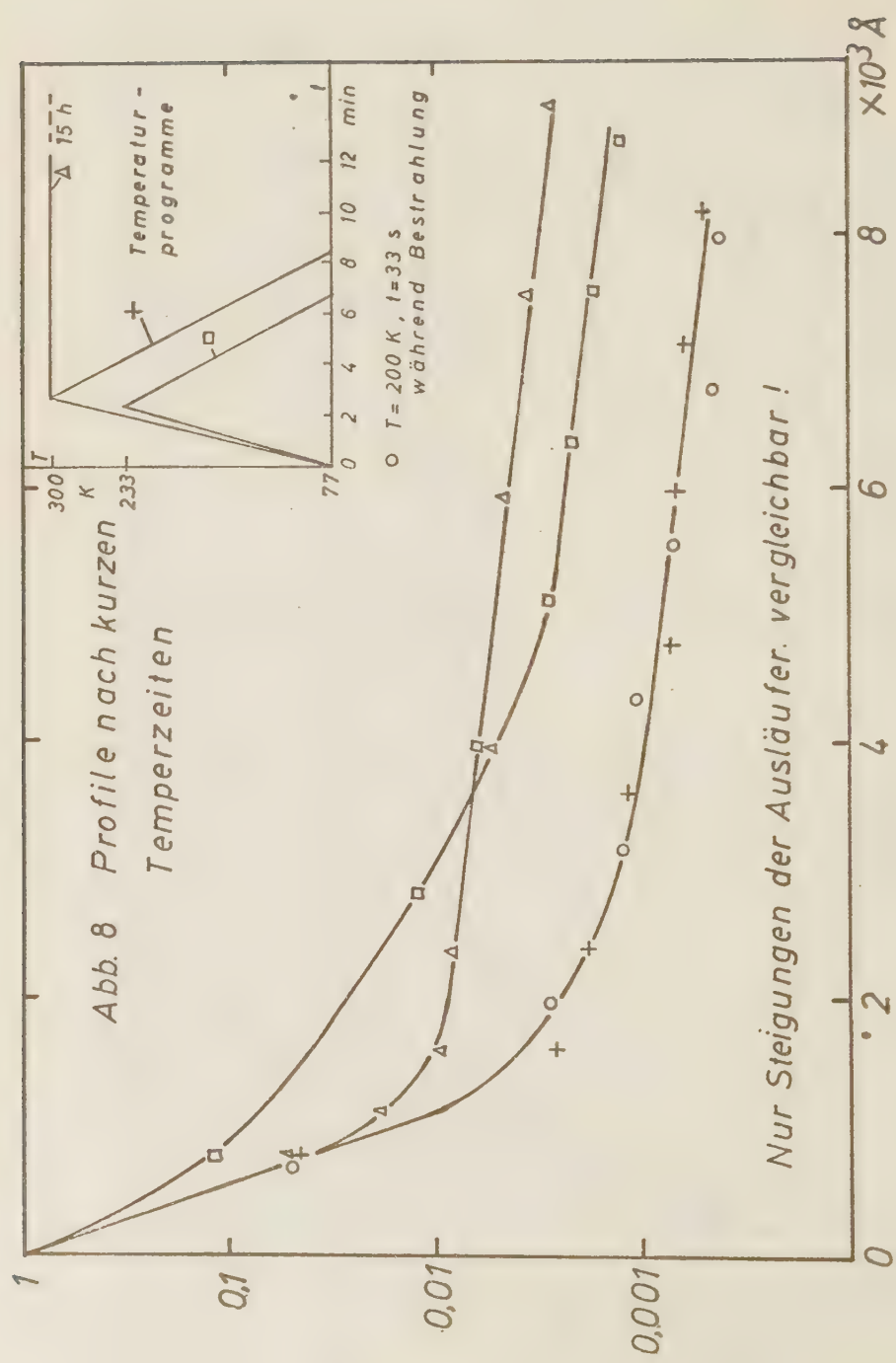
6.1 Beschreibung der gewonnenen Profile

Als Ausgangsprofil für die Diffusion kann eine Verteilung etwa von der Form $e^{-\alpha x}$ angenommen werden. Man erhält diese Verteilung, wenn die Probe sofort nach der Implantation bei 77 K nachbestrahlt wird. Die Konstante α hat den Wert $5,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. (Abb. 7)

Bei den Diffusionsprofilen änderte sich entgegen den Erwartungen die Steigung der Ausläufer bei Temperzeiten von 10 Minuten bis 15 Stunden und verschiedenen Temperaturen zwischen 200 und 300 K nicht. Einer Verkürzung der Temperzeit waren durch die maximale Abkühl- bzw. Aufheizgeschwindigkeit Grenzen gesetzt. Zwei Profile wurden aufgenommen, nachdem die Probe mit maximaler Geschwindigkeit aufgeheizt und dann sofort wieder abgekühlt worden war. Auch hier wurde die gleiche Steigung gemessen. (Abb. 8) Kürzere Temperzeiten lassen sich erreichen, wenn man bei der Diffusionstemperatur bestrahlt und sofort nach dem Ende der Bestrahlung auf Stickstofftemperatur abkühlt. Auf diese Weise können Temperzeiten unter einer Minute erzielt werden. Der Aufbau der Defekte und des Implantationsprofils wird sich dabei allerdings anders vollziehen als wenn man bei 77 K bestrahlt. Eine Änderung der Steigung kann auch hier nicht mit Sicherheit festgestellt werden (Abb. 8).

Abb. 7 Integrale Tiefenverteilungen





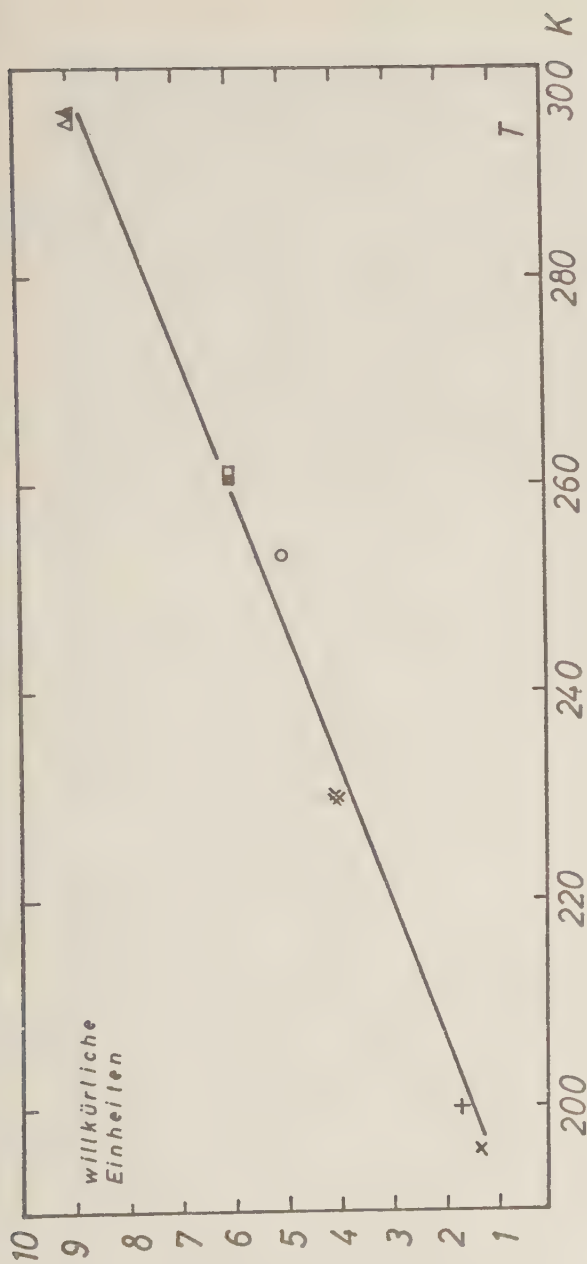
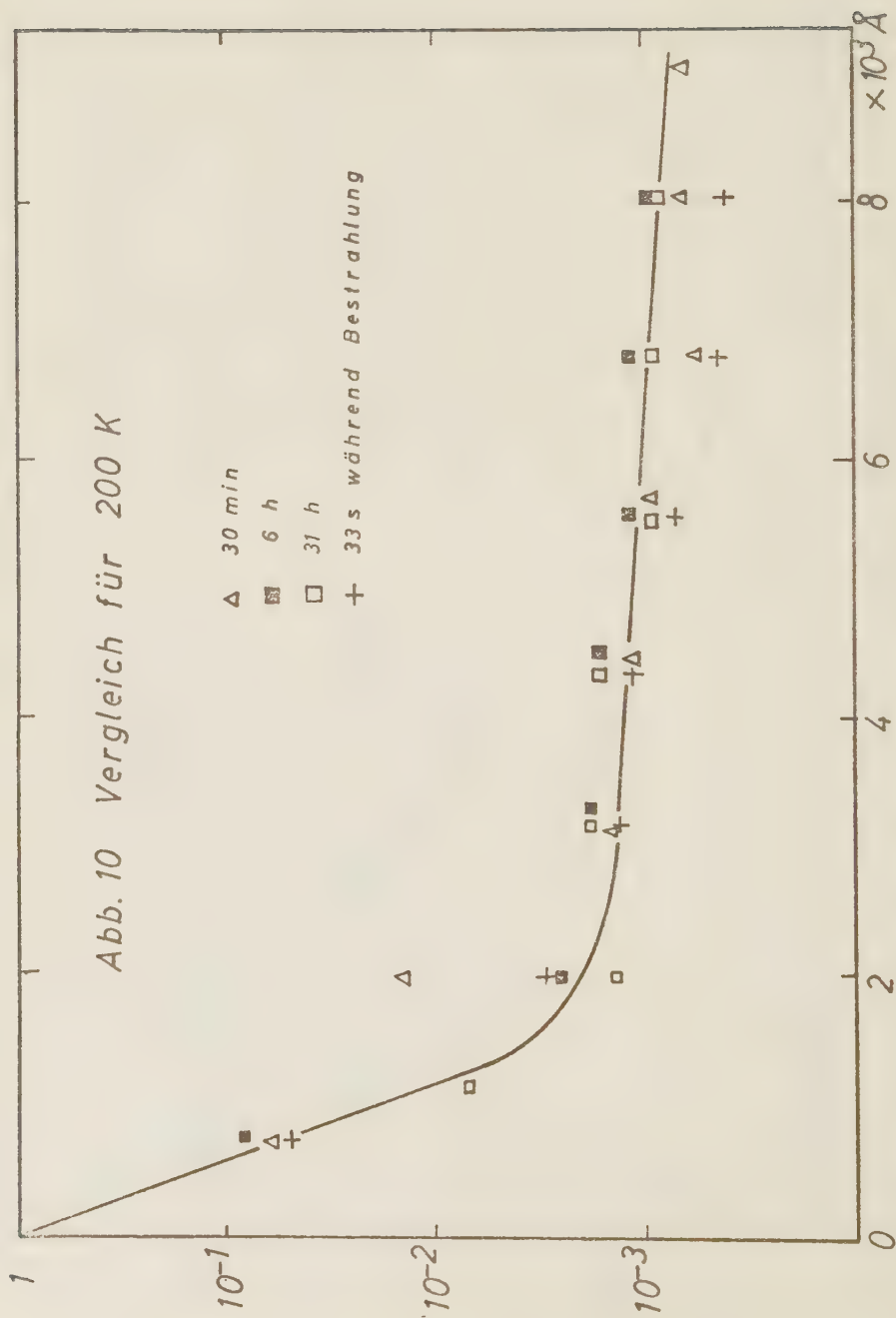


Abb. 9 Abhängigkeit der Menge im Ausläufer
von der Temperatur

Abb. 10 Vergleich für 200 K



Überraschend war, daß die Höhe des Ausläufers nahezu ausschließlich von der Temperatur abhängt und durch die Temperaturzeit kaum beeinflusst wird. Die Höhe gibt an, wieviele implantierte Atome am Diffusionsprozeß teilgenommen haben. Je tiefer die Temperatur, desto weniger Material ist also diffundiert. Die Abhängigkeit der in den Ausläufer gelangten Menge von der Temperatur ist in Abb. 9 dargestellt. Das zeitliche Verhalten wurde bei 200 K näher untersucht. Für Zeiten zwischen 30 Minuten und 31 Stunden wurden keine Unterschiede im Profilverlauf festgestellt. Auch das Profil, das gleich während der Bestrahlung getempert wurde, unterscheidet sich nicht von den übrigen Profilen für die gleiche Temperatur. (Abb. 10)

7. Diffusion

7.1 Allgemeine Gesetzmäßigkeiten

Der Diffusionsstrom verläuft in isotropen Systemen entlang dem Gradienten der Konzentration und ist diesem proportional:

$$\vec{J} = - D \cdot \nabla c \quad (7.1)$$

Dabei ist $\vec{J}$ die Teilchenstromdichte, c die Konzentration und D der Diffusionskoeffizient. Aus der Erhaltung der Teilchenzahl und bei ortsunabhängigem Diffusionskoeffizienten ergibt sich daraus

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c \quad (7.2)$$

Experimentelle Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten liefern im allgemeinen die Beziehung

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/kT} \quad (7.3)$$

D_0 wird Frequenzfaktor genannt, Q ist eine Aktivierungsenergie, k bedeutet die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

7.2 Diffusion in Kristallen

In Kristallen können diffundierende Teilchen nur Sprünge von diskreter Länge und in bestimmte Richtungen ausführen. Während des Sprungs kann ein Teilchen nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten als in einem angeregten Zustand befindlich betrachtet werden /40/. Die Wahrscheinlichkeit, daß pro Zeiteinheit ein Diffusionsprung in eine bestimmte Richtung stattfindet ist gegeben durch

$$\Gamma = \bar{\nu} \cdot e^{-\Delta G/kT} \quad (7.4)$$

$\bar{\nu}$ ist die mittlere Schwingungsfrequenz und ΔG der Unterschied der freien Enthalpie für den Grundzustand und den angeregten. Die freie Enthalpie kann in einen Enthalpie- und einen Entropieterm zerlegt werden:

$$G = H - TS$$

Im dreidimensionalen Fall erhält man für kubische Symmetrie

$$D_z = \gamma \cdot a^2 \cdot \bar{\nu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_w}{kT}\right) = \gamma \cdot a^2 \cdot \bar{\nu} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_w}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_w}{kT}\right) \quad (7.5)$$

a ist der Gitterparameter und γ eine numerische Konstante, die von der geometrischen Anordnung der möglichen Plätze für das diffundierende Atom abhängt /41/42/. Für reine Zwischengitterdiffusion über Oktaederplätze beträgt

$\gamma = 1/24$; wenn nur Tetraederplätze besetzt werden ist $\gamma = 1/12$. Diffusionskoeffizienten für verschiedene Fälle, bei denen beide Arten von Zwischengitterplätzen eine Rolle spielen, wurden von Condit und Beshers untersucht /43/.

Für den Fall, daß sich die diffundierenden Atome auf Gitterplätzen aufhalten und nur in Leerstellen springen können, gilt

$$D = D_z \cdot N_v ,$$

wobei

$$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_B}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_B}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_B}{kT}\right) \quad (7.6)$$

die Leerstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht bedeutet.

Daraus ergibt sich mit

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_B + \Delta S_w \\ \Delta H &= \Delta H_B + \Delta H_w \end{aligned} \quad (7.7)$$

für Gl. 5 die allgemeine Form

$$D = \gamma \cdot a^2 \cdot \bar{V} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (7.8)$$

Der Index B steht dabei für Bildung der Leerstellen und W für Wanderung.

Durch Vergleich mit Gleichung (7.3) erhält man

$$D_0 = \gamma \cdot a^2 \cdot \bar{V} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (7.9)$$

und $Q = \Delta H$

7.3 Zenersche Theorie über den Zusammenhang zwischen

D_0 und Q .

Zener /40/ setzt voraus, daß der weitaus größte Teil der Aktivierungsenergie ΔG_W dazu verwendet wird, Gitteratome so weit zu verschieben, daß das diffundierende Atom den Sattelpunkt passieren kann. Wenn f die Kraft und μ die Federkonstante für die jeweilige Gitterrichtung sind, so gilt

$$G_W = \int_{x_0}^{x'} f \cdot dx = \mu \cdot \epsilon_0 \quad (7.10)$$

Dabei bedeutet ϵ_0 die Verschiebung der Gitteratome, wenn sich das diffundierende Atom in der Sattelpunktslage befindet. Die Thermodynamik verlangt

$$\Delta S_W = - \left(\frac{\partial \Delta G_W}{\partial T} \right)_P \quad (7.11)$$

oder in anderer Schreibweise

$$\Delta S_W = - \Delta G_0 \cdot \frac{\partial (\Delta G_W / \Delta G_0)}{\partial T} \quad (7.12)$$

geschrieben werden kann, wobei ΔG_0 den Wert von ΔG_W bei 0 K angibt. Am absoluten Nullpunkt sind Enthalpie H und freie Enthalpie G gleich; Empirisch ist außerdem bekannt, daß sich die Aktivierungsenthalpie nur wenig mit der Temperatur ändert, so daß man schreiben kann

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 \approx \Delta H_W = Q \quad (7.13)$$

Da die Verschiebung ξ_0 im wesentlichen temperaturunabhängig ist, wird die Temperaturabhängigkeit von ΔG_W durch die von μ bestimmt:

$$\frac{\partial (\Delta G_W / \Delta G_0)}{\partial T} = \frac{\partial (\mu / \mu_0)}{\partial T} \quad (7.14)$$

oder

$$\Delta S_W = -\Delta H_W \frac{\partial (\mu / \mu_0)}{\partial T} \quad (7.15)$$

Nach dem Theorem der korrespondierenden Zustände definierte Zener die Größe

$$\theta = \frac{\partial (\mu / \mu_0)}{\partial (T/T_{mp})} \quad , \quad (7.16)$$

die charakteristisch für das Wirtsmaterial und nahezu temperaturunabhängig ist. Sie hat für Wolfram den Wert 0.35. T_{mp} bedeutet die Schmelztemperatur.

Es gilt also

$$\Delta S_w \approx \theta \cdot \frac{H_w}{T_{mp}} \quad (7.17)$$

oder

$$D_0 = \gamma \cdot a^2 \cdot \bar{v} \cdot \exp \left(\theta \cdot \frac{\Delta H_w}{T_{mp} \cdot k} \right) \quad (7.18)$$

Bestätigt wurden diese Abschätzungen z.B. für Kohlenstoff und Stickstoff in Tantal, α -Eisen und Niob /42/.

7.4 Lösung der Diffusionsgleichung

Diffusionsprozesse, bei denen sich die Zahl der diffundierenden Teilchen nicht ändert und keine Driftkräfte vorliegen, werden durch die Differentialgleichung 7.2 beschrieben. Für eindimensionale Wanderung lautet Gleichung 7.2:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (7.19)$$

Die Konzentrationsverteilung nach der Zeit t für eine Flächenquelle bei $x=0$ in einem halbbunendlichen Körper ist

$$c(x,t) = \frac{M}{2(\sqrt{Dt})^{1/2}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) \quad (7.20)$$

/41/44/

M bedeutet dabei die Menge des diffundierbaren Materials. Diffusionskoeffizient und Zeit kommen nur in Form des Produkts $D \cdot t$ vor. Bei $x = 2\sqrt{Dt}$ ist die Konzentration auf das $1/e$ -fache der Konzentration bei $x=0$ abgesunken. Die Größe $L = \sqrt{Dt}$ wird Diffusionslänge genannt.

7.5 Wirkung von Haftstellen auf die Diffusion

Diffundierende Zwischengitteratome, die mit Leerstellen oder anderen Fallen zusammentreffen, werden von diesen festgehalten und damit dem Diffusionsprozeß vorübergehend oder dauernd entzogen. Man kann dies durch zusätzliche Glieder berücksichtigen. Aus Gleichung (7.19) wird dann die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c_m(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c_m(x,t) - k \cdot N_l c_m(x,t) + k' \cdot N_g \quad (7.21)$$

die das Verhalten der beweglichen Atome beschreibt.

N_l und N_g bedeuten die Dichten der leeren bzw. der gefüllten Fallen.

Für den Geschwindigkeitsfaktor des Einfangs gilt nach Dienes und Damask /45/:

$$N_l \cdot k = B \cdot D \quad (7.22)$$

Wenn kugelförmige Senken vom Radius r_0 statistisch im Wirtsmedium verteilt sind, so gilt nach einer Anlaufreaktion

$$B = 4\pi r_0 \cdot N_l \quad (7.23)$$

B ist in erster Näherung temperaturunabhängig.

7.6 Lösung der Diffusionsgleichung bei konstanter Haftstellendichte /35/

Falls die Haftstellen keine Dissoziation eingefangener Atome zulassen, d.h. $k' \equiv 0$, läßt sich Gleichung (7.21) durch die Transformation

$$c_m(x,t) = u(x,t) \cdot \exp(-k \cdot N_l \cdot t) \quad (7.24)$$

auf die Form von (7.19) reduzieren /46/. Man muß dann nur noch die gewöhnliche Diffusionsgleichung mit den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen lösen:

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x,t) = D \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x,t) \quad (7.25)$$

Gleichung (7.25) beschreibt nur den zum Zeitpunkt t noch beweglichen Anteil. Die Verteilung der zum Zeitpunkt t eingefangenen Teilchen erhält man durch Integration:

$$c_f(x,t) = \int_0^t k \cdot c_m(x,t') dt' \quad (7.26)$$

Das Gesamtprofil ist

$$c(x,t) = c_m(x,t) + c_f(x,t) \quad (7.27)$$

Im vorliegenden Problem wird als Anfangsverteilung

$$c(x,0) = A_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (7.28)$$

angenommen. Der experimentell gefundene Profilverlauf ohne Diffusion entspricht dieser Konzentrationsverteilung. Die Überlagerung von Lösungen der Form (7.20) und Spiegelung an der Oberfläche $x=0$ führt zu dem Ansatz /41/44/

$$u(x,t) = \frac{A_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty e^{-\alpha x'} \cdot \left(e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x')^2}{4Dt}} \right) dx'. \quad (7.29)$$

Durch Ausführen der Integration erhält man

$$u(x,t) = \frac{A_0}{2} e^{Dt\alpha^2} \left\{ e^{-\alpha x} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \alpha\sqrt{Dt} \right) \right] - e^{-\alpha x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \alpha\sqrt{Dt} \right) \right\} \quad (7.30)$$

wobei $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z'^2) dz'$

das Gaußsche Fehlerintegral bedeutet und

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z$$

das Komplement dazu.

Mit Gleichung (7.24) ergibt sich für den zur Zeit t noch beweglichen Anteil

$$c_B(x,t) = \frac{A_0}{2} e^{L^2(\alpha^2 - \beta)} \left\{ e^{-\alpha x} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2L} - \alpha L \right) \right] - e^{\alpha x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2L} + \alpha L \right) \right\} \quad (7.31)$$

L bedeutet hier die Diffusionslänge $\sqrt{D \cdot t}$. Mit (7.26) läßt sich aus (7.31) durch partielle Integration der zur Zeit t bereits eingefangene Anteil berechnen:

$$C_f(x,t) = \frac{A_0}{2 \left(\frac{\alpha^2}{\beta} - 1 \right)} \left\{ e^{L^2(\alpha^2 - \beta)} \left[e^{-\alpha x} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2L} - \alpha L \right) \right) - e^{\alpha x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2L} + \alpha L \right) \right] + e^{-x\sqrt{\beta}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2L} - L\sqrt{\beta} \right) + e^{x\sqrt{\beta}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2L} + L\sqrt{\beta} \right) - 2 \cdot e^{-\alpha x} \right\} \quad (7.32)$$

Die durch die Messungen gewonnenen Profile sind integrale Verteilungen* und geben an, welcher Anteil nach Entfernen einer Schicht von der Dicke x noch im Kristall vorhanden ist. Diese Profile lassen sich berechnen, wenn man integriert:

$$R(x) = \int_x^{\infty} c(x;t) dx'.$$

Man erhält

$$R_m(x) = \frac{A_0}{2\alpha} e^{L^2(\alpha^2 - \beta)} \cdot \left\{ e^{-\alpha x} \operatorname{erfc}\left(\alpha L - \frac{x}{2L}\right) + e^{\alpha x} \operatorname{erfc}\left(\alpha L + \frac{x}{2L}\right) \right\}$$

und

$$R_f(x) = \frac{1}{2} \frac{A_0}{\frac{\alpha^2}{\beta} - 1} \left\{ \frac{1}{\alpha} e^{L^2(\alpha^2 - \beta)} \left[e^{-\alpha x} \operatorname{erfc}\left(\alpha L - \frac{x}{2L}\right) + e^{\alpha x} \operatorname{erfc}\left(\alpha L + \frac{x}{2L}\right) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{\beta}} \left[e^{-\sqrt{\beta}x} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2L} - \sqrt{\beta} \cdot L\right) - e^{\sqrt{\beta}x} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2L} + \sqrt{\beta} \cdot L\right) \right] - \frac{2}{\alpha} e^{-\alpha x} \right\} \quad (7.33)$$

Gemessen wird die Summe aus mobilem und festem Anteil. Diese Gesamtverteilung, für $x = 0$ auf den Wert 1 normiert lautet:

$$R_{\text{ges}} = \left[\frac{\alpha}{\beta} e^{L^2(\alpha^2 - \beta)} \operatorname{erfc} \alpha L + \frac{1}{\sqrt{\beta}} \operatorname{erf} \sqrt{\beta} \cdot L - \frac{1}{\alpha} \right]^{-1} \cdot \left\{ -\frac{\alpha}{2\beta} e^{L^2(\alpha^2 - \beta)} \left[e^{-\alpha x} \operatorname{erfc}\left(\alpha L - \frac{x}{2L}\right) + e^{\alpha x} \operatorname{erfc}\left(\alpha L + \frac{x}{2L}\right) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{2\sqrt{\beta}} \left[e^{-\sqrt{\beta}x} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2L} - \sqrt{\beta} \cdot L\right) - e^{\sqrt{\beta}x} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2L} + \sqrt{\beta} \cdot L\right) \right] - \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x} \right\} \quad (7.34)$$

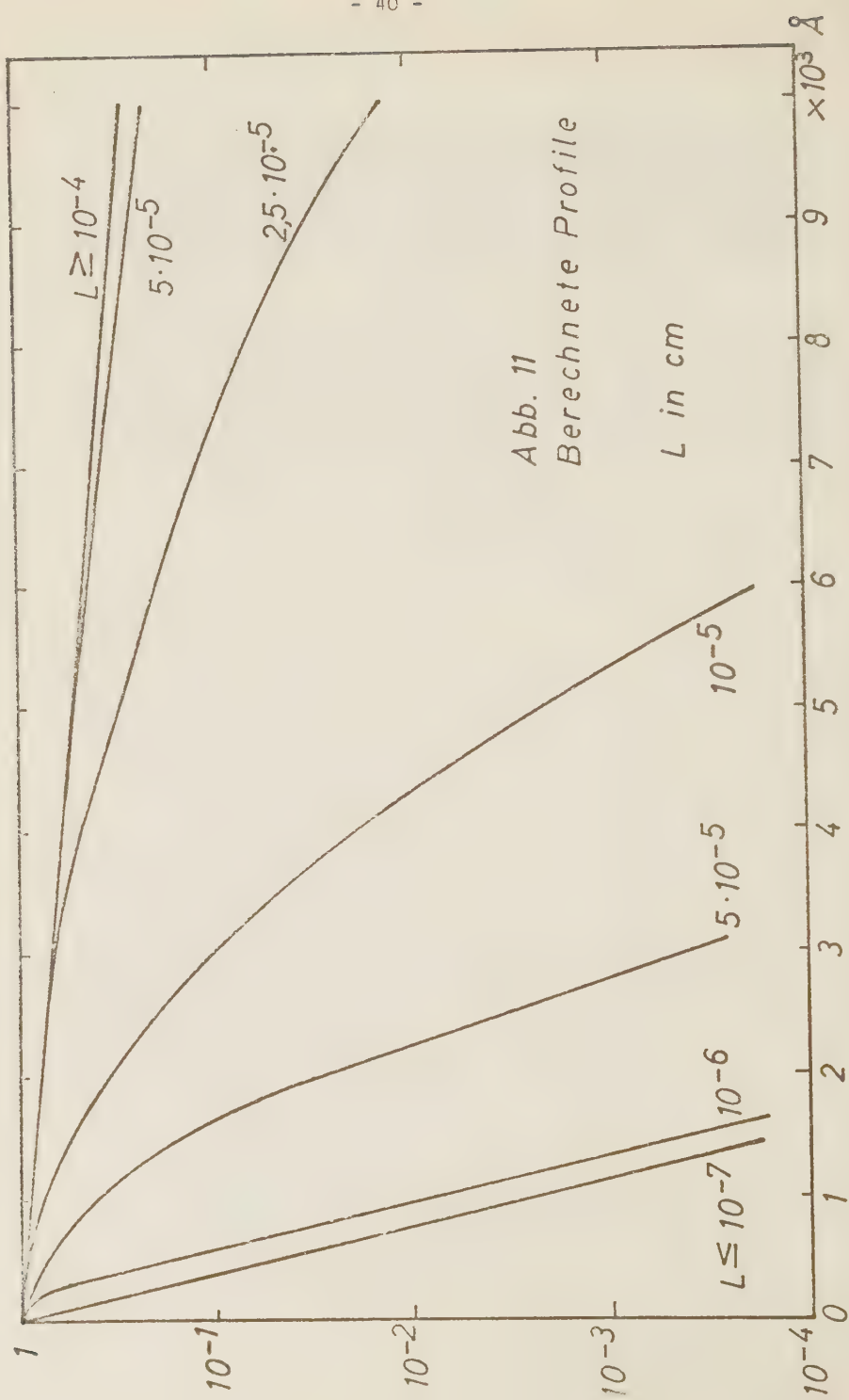
Für sehr kleine Werte von L geht die Verteilung in die Ausgangsverteilung über. Wenn $L \gg 1/\sqrt{\beta}$, dann ändert sich die Verteilung mit wachsendem L nicht mehr. Sie wird dann ausschließlich durch die Haftstellen bestimmt:

$$R_{\text{ges.}} \approx \exp(-\sqrt{\beta} \cdot x)$$

Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der integralen Verteilung von $L = \sqrt{Dt}$. Die Kurven wurden auf der TR440 des Leibniz-Rechenzentrums berechnet. Die Konstanten entsprechen den experimentellen Größen:

$$\alpha = 5,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = 1,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}.$$



8. Eingrenzung des Diffusionskoeffizienten

Die gemessenen Profile unterscheiden sich nur in der Höhe des Ausläufers, dessen Steigung für alle Verteilungen gleich ist. Da auch eine Veränderung der Zeit keinen Einfluß hat, muß sie dem Fall

$$L \gg 1/\sqrt{E}$$

entsprechen. Aus den berechneten Diffusionsprofilen kann man dann eingrenzen

$$L = \sqrt{D \cdot t} > 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

Mit einer Diffusionszeit von etwa 100 Sekunden ergibt sich daraus für 200 K:

$$D > 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s.}$$

Für $\bar{\nu} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und $\gamma = 1/12$ erhält man mit der Zener'schen Beziehung (7.18):

$$Q < 0,3 \text{ eV}$$

$$D_0 > 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s.}$$

9. Größenverhältnisse im Kristall

9.1 Kugelmodell

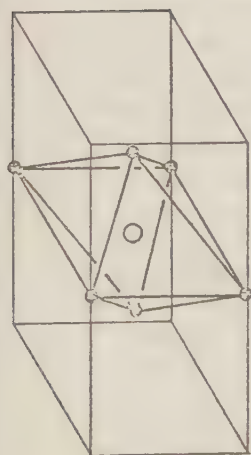
An welchen Plätzen im Kristall können sich nun diffundierende Fremdatome aufhalten?

Die Lücken zwischen den Gitteratomen eines Kristalls kann man sich am besten vorstellen, wenn die Atome modellmäßig durch sich berührende Kugeln ersetzt werden /47/. Im kubisch raumzentrierten Gitter berühren sie sich entlang der Raumdiagonalen. Wenn die Gitterkonstante a ist, ergibt sich der Radius eines Atoms zu $3/4 \cdot a$. Längs der Würfelkanten sind die Atome durch Zwischenräume getrennt.

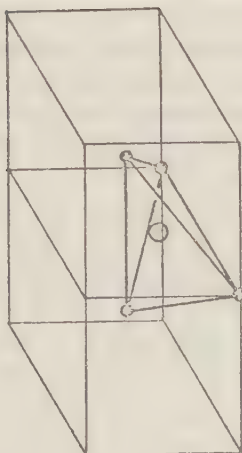
Es gibt zwei Arten von Lücken im kubisch raumzentrierten Kristall, die sich durch Größe und Symmetrie auszeichnen.

In den Mitten der Würfelkanten und äquivalent in den Mitten der Würfelflächen ($1/2, 0, 0$; $1/2, 1/2, 0$, etc.) liegen die Oktaederplätze (Abb. 12a). Sie werden von 6 Atomen umgeben, die die Ecken eines leicht zusammengedrückten Oktaeders bilden. Der Abstand vom Mittelpunkt zu den zwei näherliegenden Atomen ist $a/2 \cdot (1 - \sqrt{3}/4) \approx 0,067 \cdot a$, die übrigen vier Atome sind $a/2 \cdot (\sqrt{2} - \sqrt{3}/2) \approx 0,274 \cdot a$ entfernt. Ohne Verzerrung des Grundgitters kann also in einer Oktaederlücke ein kugelförmiges Fremdatom bis zu einem Radius von $0,067 \cdot a$ eingebaut werden.

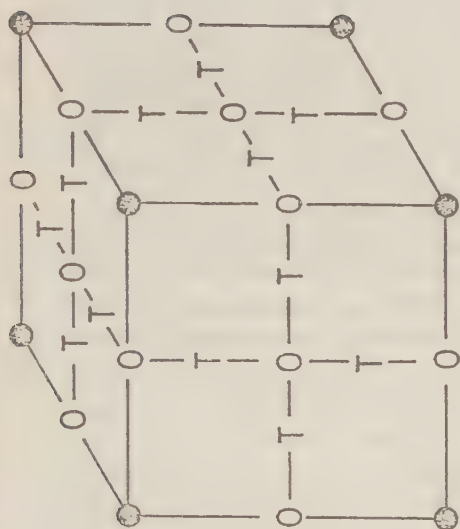
Jeweils zwischen zwei Oktaederplätzen liegen die Tetraederplätze ($1/4, 1/2, 0$; $1/2, 1/4, 0$; $1/2, 3/4, 0$; $3/4, 1/2, 0$; etc.) (Abb. 12) Sie werden von vier Atomen begrenzt, die auf den Ecken eines nahezu regelmäßigen Tetraeders liegen. Ohne Verzerrung der Umgebung kann ein Fremdatom bis zu einem Radius von $0,126 \cdot a$ eingebaut werden. In kubisch raumzentrierten Strukturen sind die Tetraederplätze also fast doppelt so groß wie die Oktaederplätze.



Oktaederplatz



Tetraederplatz



Lagen auf dem Einheitskubus

O = Oktaederplatz

T = Tetraederplatz

Abb. 12 Zwischengitterplätze in bcc Strukturen

Auf ein Gitteratom fallen 3 Oktaeder- und 6 Tetraederplätze. Die Verbindungslinien, auf denen die Plätze in der Art Oktaeder - Tetraeder - Oktaeder-....platz aufgereiht sind, verlaufen auf jeder Würfel- fläche parallel zu den Würfel- kanten durch die Flächenmitte. (Abb. 12) In $\langle 100 \rangle$ -Rich- tung eingeschossene Teilchen bewegen sich nahe dieser Li- nie und bleiben unter günstigen Umständen auf einem der genannten Plätze liegen. Eine Entscheidung darüber, wel- che Art von Plätzen im thermischen Gleichgewicht eingenom- men werden, ist häufig schwierig und insbesondere für kleinere Fremdatome, die die Umgebung nur wenig verzerren, oft noch unentschieden. /48/

9.2 Größen gelöster Atome

Der Platzbedarf für ein gelöstes Fremdatom oder ein Eigen- zwischengitteratom kann nur schwer angegeben werden, da sich durch Einbau eines Fremdatoms die Gleichgewichtslagen der Gitteratome durch Relaxationsprozesse verändern. Als Anhaltswerte für Atomdurchmesser werden häufig die Abstän- de nächster Nachbarn für das betreffende Element im festen Zustand herangezogen.

Wegen der schwachen Bindung von Edelgasatomen untereinan- der erhält man nach dieser Methode für die Verhältnisse in dichter Umgebung zu große Werte. Besser wird der Platzbedarf gelöster Edelgasatome durch den Ionenabstand im Alkalihalogenidkristall wiedergegeben, dessen Ionen zu- sammen die gleiche Elektronenkonfiguration wie das Edel- gas aufweisen /49/:

Tab. 2

Edelgas	Abstand nächster Nachbarn im Kristall	Atomabstand im äquivalenten Alkali- halogenid
Neon	3,20 Å	NaF 2,32 Å
Argon	3,83	KCl 3,15
Krypton	3,94	RbBr 3,34
Xenon	4,41	CsJ 3,94

Der Abstand nächster Atome in Wolfram beträgt 2,74 Å.

9.3 Abschätzung der Lösungsenergien

Um Aussagen über das Lösungsverhalten machen zu können, müssen die Energien der Fremdatome nach dem Einbau auf verschiedenen Plätzen miteinander verglichen werden. Rimmer und Cottrell /50/ führen eine derartige Abschätzung für Edelgase in Kupfer durch. (Tabelle 3). Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen wird durch Potentialle beschrieben, die an experimentelle Daten angepaßt sind.

Die Lösungsenergien E_{ZG} für den Einbau auf einem Zwischengitterplatz und $E_{Subst.}$ für den Einbau auf einem Gitterplatz sind positiv, d.h.: Um Edelgase in Kupfer zu bringen, muß in jedem Fall Energie aufgewendet werden. Die energetisch günstigeren Plätze sind die Substitutionsplätze. Selbst wenn man davon ausgeht, daß ein Gitterplatz für das Fremdatom erst frei gemacht werden muß, ist es für Edelgase, die größer sind als Argon, günstiger, Gitterplätze einzunehmen, als sich im Zwischengitter aufzuhalten.

Die größten Zwischengitterplätze im kubisch flächenzentrierten Kupfer sind Oktaederplätze und im Durchmesser um etwa 30 % größer als die Tetraederplätze in Wolfram. Die Substitutionsplätze in Kupfer sind geringfügig kleiner als die in Wolfram. In einem Kontinuumsmodell ist die elastische Energie bei gleicher Größe des Fremdkörpers umgekehrt proportional zur 6. Potenz des Radius für den freien Raum im unverzerrten Zustand /51/. Dazu kommt, daß Wolfram Verformungen einen höheren Widerstand entgegengesetzt als Kupfer. Wie stark sich die strukturellen Unterschiede auswirken, kann nur in einer Berechnung mit Atompotentialen ermittelt werden. Wahrscheinlich ist die Energiedifferenz $E_{ZG} - E_{subst}$ für Krypton in Wolfram noch höher als in Kupfer. Sie beträgt also sicher mehrere eV.

Wenn ein Fremdatom ein Gitteratom ins Zwischengitter drängt, muß die Bildungsenergie E_p aufgebracht werden,

Tabelle 3: Lösungsenergien für Edelgase in Kupfer
nach /50/

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Zwischengitter- platz: E_{ZG}	2,5	4,6	11,9	16,7	26,7
Substitutions- platz E_{Subst}	0,9	1,3	3,5	5,3	9,7
$E_{Subst} + E_p$	4,8	5,2	7,4	9,2	13,6
$(E_{Subst} + E_p) - E_{ZG}$	+2,3	+0,6	-4,5	-7,5	-13,1

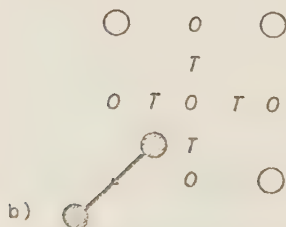
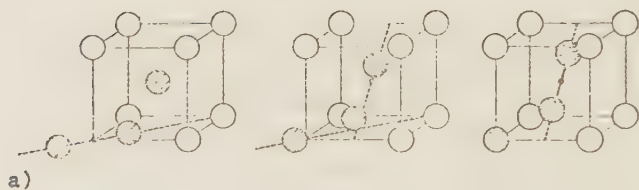


Abb. 13

- a) Diffusion von Eigen-Zwischengitteratomen nach dem Hantelmodell
b) Lage der Hantel in der (100)-Ebene

die sich aus den Bildungsenergien für eine Leerstelle und für ein Zwischengitteratom zusammensetzt. Allein die Bildungsenergie für eine Leerstelle in Wolfram ($E_V = 3 \text{ eV}$) ist drei mal so hoch wie für eine Leerstelle in Kupfer ($E_V = 1 \text{ eV}$). Für Kupfer ist auch die Bildungsenergie für Zwischengitteratome bekannt ($E_I = 5 \text{ eV}$), sie beträgt fünf mal so viel wie die Leerstellenbildungsenergie. Für Wolfram darf ein ähnliches Verhältnis angenommen werden. Der Unterschied der Lösungsenergien $E_{ZG} - E_{\text{Subst}}$ beträgt auch in Wolfram sicher einige eV. Möglicherweise reicht er aber nicht aus, um ein Wirtsatom aus seinem Platz zu verdrängen.

Ein ähnliches Verhältnis kann für Wolfram angenommen werden, so daß man für E_p in Wolfram rund das dreifache erhält wie in Kupfer. Ein im Zwischengitter eines Wolframkristalls befindliches Krypton-Atom wird also, wenn es mit einer Leerstelle zusammentrifft, einen Gitterplatz einnehmen. Möglicherweise ist $E_{ZG} - E_{\text{subst}}$ aber im Gegensatz zu Kupfer kleiner als E_p , so daß das Fremdatom kein Gitteratom aus seinem Platz verdrängen kann.

9.4 Eigen-Zwischengitteratome in Wolfram

Computerrechnungen über Energien und Lagen von Eigenzwischengitteratomen in Wolfram wurden von Johnson /52/ durchgeführt. Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Atomen verwendete er ein kugelsymmetrisches Potential, das auch die gegenseitige Anziehung erfaßt. Die einzelnen Parameter wurden je nach Abstand an verschiedene experimentelle Daten angepaßt.

Energetisch am günstigsten kann ein zusätzliches Atom im Gitter untergebracht werden, wenn es zusammen mit einem anderen Atom eine Hantel bildet, deren Mittelpunkt auf einem regulären Gitterplatz liegt. Die Atome sind $0,36$ Gitterkonstante vom Mittelpunkt entfernt und in $\langle 110 \rangle$ - Richtung orientiert. Die enge Annäherung wird durch den anziehenden Teil des Potentials ermöglicht. Bei fremden Zwischengitteratomen, insbesondere bei Edelgasatomen mit abgeschlossenen Elektronenschalen, wird die gegenseitige Abstoßung stärker zur Geltung kommen, so daß sie eher auf Oktaeder- oder Tetraederplätzen zu suchen sind.

Bei der Diffusion von Eigenzwischenzitteratomen kann nach /52/ eine Hantel dissoziieren. Das eine Atom bildet dann mit einem benachbarten Gitteratom um dessen Ruhelage eine neue Hantel, während das andere Atom der alten Hantel den Gitterplatz einnimmt (Abb. 13). Jedes beteiligte Atom wird nach diesem Prozeß nur um den Abstand nächster Nachbarn verschoben, während sich die Hantelkonfiguration über große Entfernungen bewegen kann. Bei der Fremdatomdiffusion kann dieser Prozeß höchstens eine Vermittlerrolle spielen.

10. Defektausheilung in Wolfram

Ausheilprozesse nach Defekterzeugung durch plastische Verformung, Strahlenschädigung oder thermisches Abschrecken sind wesentlich durch Diffusion von Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen bestimmt.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Deutungsmöglichkeiten für kubisch raumzentrierte Metalle findet sich bei Nihoul /54/. In Abbildung 14 ist eine Erholungskurve für Wolfram von Kunz /55/ dargestellt und die übliche Stufeneinteilung angegeben.

Übereinstimmung besteht bei allen Autoren, daß der untere Bereich von Stufe I der korrelierten Rekombination von Frenkeldefekten zuzuordnen ist, d.h. Zwischengitteratome rekombinieren mit ihren eigenen Leerstellen. Ob der obere Teil von Stufe I darauf zurückzuführen ist, daß in diesem Temperaturbereich nur weiter entfernte Zwischengitter-Leerstellenpaare rekombinieren können, oder ob sie bereits der freien Wanderung von Zwischengitteratomen entspricht, ist umstritten. Da auch in Stufe III noch Zwischengitteratome existieren, müßte es im letzteren Fall zweierlei Arten von Zwischengitteratomen geben, die vom Typ I bzw. vom Typ III genannt werden. Die Tatsache, daß Stufe III auch durch Verunreinigungen beeinflusst wird, läßt vermuten, daß die Typ III-Zwischengitteratome durch Bindung an Verunreinigungen oder durch Zusammenschluß zu Mehrfachzwischengitteratomen bis zu höheren Temperaturen unbeweglich bleiben. Leerstellen tragen erst über 500 K zum Ausheilvorgang bei.

Am wenigsten kann die Stufe II erklärt werden. Die Temperaturen, bei denen die oben (Abschnitt 6) beschriebenen Experimente durchgeführt wurden, liegen in diesem Bereich. Übereinstimmend wird beobachtet, daß die Defektdichte bei ansteigender Temperatur nur wenig und ohne aus-

geprägte Stufen abnimmt. Entsprechend muß mit einer kontinuierlichen Verteilung von Aktivierungsenergien gerechnet werden, die nach Thompson /56/ zwischen 0,25 und 1,7 eV liegen. Thompson stellt außerdem fest, daß die Erholung in Stufe II durch Kaltbearbeitung und Verunreinigungen verstärkt wird, während nur geringe Ausheileffekte auftreten, wenn die Probe vor der Bestrahlung getempert worden war und nur mit kleiner Dosis bestrahlt wurde.

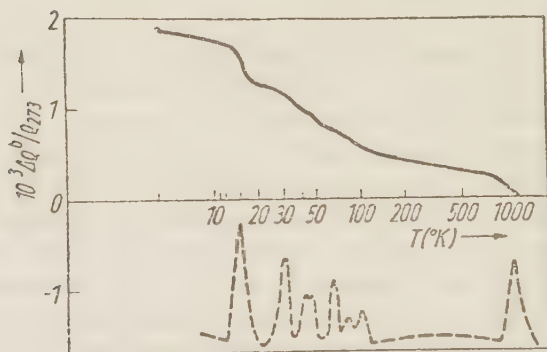


Abb. 14: Isochrone Widerstandserholung nach Elektronenbestrahlung (gestrichelt: logarithmisch differenzierte Erholungskurve) nach Kunz /55/.

11. Verschiedene Modelle zur Erklärung schneller Diffusionsvorgänge

11.1 Strahlungsinduzierte Diffusion

Bei der Bestrahlung von Festkörpern werden Leerstellen und Eigenzwischengitteratome erzeugt. Wenn diese Defekte bei hinreichend hohen Temperaturen beweglich werden, können sie zum Materialtransport beitragen. Diffusionsvorgänge in Metallen, die auch ohne Bestrahlung durch Vermittlung von Leerstellen ablaufen, können, wenn die strahlungsinduzierte Leerstelle die thermische Leerstellendichte übertrifft, um Größenordnungen beschleunigt werden /45/.

Zur Erklärung der oben beschriebenen Experimente kommt strahlungsinduzierte Diffusion nicht in Frage. Leerstellen sind bei den Temperaturen der Experimente unbeweglich (vgl. Abschn. 10); die Eigenzwischengitteratome, die möglicherweise beweglich sind, können nicht direkt zum Transport von Fremdatomen beitragen (vgl. Abschn. 9.5). Experimentell ist auch gesichert, daß die Erzeugung von Defekten vor oder nach der Implantation gerade die Ausbildung eines Ausläufers verhindert /30/21/.

11.1.1 Vielstromtheorie

Sparks /57/ führt in seiner Vielstromtheorie die Entstehung von supertails darauf zurück, daß Projektilatome und die von ihnen bei der Abbremsung erzeugten Defekte zusammenwirken: Projektilatome bilden ebenso wie bewegliche Defekte - jede Sorte für sich - ein Diffusionsprofil aus. Entsprechend den Konzentrationen am betreffenden Ort können sich die verschiedenen Partner zu unbeweglichen Komplexen zusammenlagern bzw. rekombinieren.

Für konstante Temperatur und stationäre Bedingungen wird die Konzentrationsverteilung n_s in Abhängigkeit von der Tiefe x berechnet. Es sind dann Profile von der Form

$$n_s \propto (x-b)^n$$

zu erwarten. Dabei sind b und n unter anderem abhängig von Diffusionskoeffizienten und Einfangswahrscheinlichkeiten. Vor allem n ist stark temperaturabhängig. Der stationäre Fall entspricht nicht den Bedingungen des Experiments (Abschn. 6), gibt jedoch die grundsätzlichen Abhängigkeiten wieder.

Außer dem Projektilatom sind bei den Temperaturen des Experiments nur die Zwischengitteratome wahrscheinlich beweglich (vgl. Abschn. 6). Eine Komplexbildung von Zwischengitteratomen mit Projektilatomen ist aber wegen der gegenseitigen Abstoßung (Abschn. 9.3) sehr unwahrscheinlich.

Verschiedene Profile müssen sich nach der Vielstromtheorie ergeben, wenn bei unterschiedlichen Temperaturen bestrahlt wird. Zwei Experimente, bei denen einmal nach der Implantation bei 77 K mit 200 K getempert und bei dem anderen Versuch bei 200 K implantiert wurde, zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Unterschied. Bei derartigen Experimenten müßten sich nämlich die Konzentrationsverteilungen für entsprechende Zeiten während und nach der Bestrahlung unterscheiden.

Vor allem müßte die Temperaturabhängigkeit des Exponenten n in der Konzentrationsverteilung auch für die Experimente mit gleicher Bestrahlungstemperatur und verschiedenen Aufheizprogrammen zu verschiedenen Steigungen des Ausläufers führen. Dies wurde aber ebenfalls nicht beobachtet.

11.2 Zwischengitterdiffusion

Die Diffusionskoeffizienten für Verunreinigungen sind im allgemeinen von der Größenordnung oder etwas größer als der Selbstdiffusionskoeffizient ($D_0 = 1,88 \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 6,2 \text{ eV}$ /25/), vorausgesetzt, daß man es mit substitutionell gelösten Verunreinigungen zu tun hat, die nach dem selben Mechanismus diffundieren wie die Wirtsatome /25/.

Es gibt aber auch viel höhere Diffusionskoeffizienten. Man findet sie hauptsächlich für Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Diese Verunreinigungen lösen sich auf Zwischengitterplätzen und wandern durch Sprünge von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. (Tab. 4)

Den Zusammenhang zwischen Größe und Beweglichkeit berechnete Ferro /57/ für auf Oktaederplätzen von kubisch raumzentrierten Metallen gelöste Fremdatome. Die von ihm betrachteten Fremdatome sind so klein, daß nur die zwei nächsten Wirtsatome verschoben werden müssen. Sie übertragen ihre Verzerrung auf das in seinem Modell an den Oktaederplatz anschließende elastische Kontinuum. Die vier übrigen dem Fremdatom benachbarten Wirtsatome müssen höchstens unwesentlich verschoben werden. Um den Durchgang des Fremdatoms zum nächsten Oktaederplatz zu ermöglichen, müssen zwei Atome auseinander geschoben werden. Die dazu notwendige Energie wird als Aktivierungsenergie betrachtet. Für Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in α -Eisen, Tantal, Niob und Vanadium stimmen so gewonnene Aktivierungsenergien auf etwa 20 % mit experimentell bestimmten überein. /42/ Dieses Modell kann auf Krypton und Xenon in Wolfram nicht angewandt werden, da die Fremdatome in diesen Fällen so groß sind, daß sie alle benachbarten Wirtsatome aus ihren Grundpositionen verschieben.

Tab. 4: Diffusionskoeffizienten bei Zwischengitterdiffusion /41/

$$D = D_0 \cdot e^{-Q/kT}$$

Metall	Fremdatom	D_0 (cm ² /s)	Q (eV)
Fe	C	0,02	0,87
	N	0,006	0,81
Ta	C	0,006	1,67
	N	0,006	1,43
	O	0,004	1,11
Nb	C	0,004	1,43
	N	0,009	1,51
	O	0,02	1,17
V	C	0,005	1,18
	N	0,009	1,48
	O	0,01	1,26

Tab. 5 : Diffusionskoeffizienten von Au, Ag, Cu, Cd, und Pb in Blei nach /59/

$$D = D_0 \cdot \exp (-Q/kT)$$

Element	D_0 (cm ² /sec)	Q (eV)
Au	$4,1 \cdot 10^{-3} \dots 0,1$	0,40...0,64
Ag	$4,6 \cdot 10^{-2} \dots 7,5 \cdot 10^{-2}$	0,63...0,65
Cu	$7,9 \cdot 10^{-3}$	0,35
Cd	0,41	0,92
Pb	0,28...6,6	1,1...1,2

11.3 "Fast Diffusors"

11.3.1 Befreiung ins Zwischengitter

Eine weitere Klasse von schnell diffundierenden Verunreinigungen sind die sog. fast diffusors, wie z.B. Nickel, Kupfer und Gold in Silizium und Germanium /59/, oder Kupfer, Gold und Silber in Blei, Zink und Zinn /60/ (Beispiele für Diffusionskoeffizienten siehe Tab. 5). Die Fremdatome können wegen ihrer Größe nur substitutionell gelöst werden. Es zeigt sich aber, daß sich ein Teil wenigstens zeitweilig im Zwischengitter aufhält. Man nimmt an /60/, daß der Prozeß nach dem von Frank und Turnbull /61/ vorgeschlagenen Mechanismus abläuft: Fremdatome auf Substitutionsplätzen können unter Zurücklassung einer Leerstelle in benachbarte Zwischengitterlücken springen, diffundieren dann nach dem Zwischengittermechanismus, und nehmen schließlich nach Rekombination mit einer Leerstelle wieder einen Gitterplatz ein.

Als besonders günstig für schnelle Diffusion erweisen sich:

Polyvalentes oder sehr elektronegatives Wirtsmaterial

kleiner Ionendurchmesser der Fremdatome

niedrige Valenz der Fremdatome

Ein Aktivierungsprozeß von Kryptonatomen aus Substitutionsplätzen in Wolfram erscheint kaum möglich. Nach den Energieabschätzungen von Rimmer und Cottrell /50/ muß man damit rechnen, daß auch in Wolfram mehrere eV erforderlich sind, um ein Kryptonatom von einem Substitutionsplatz ins Zwischengitter zu bringen. Durch thermische Aktivierung ist dies bei den Temperaturen des Experiments nicht möglich. Experimentell kommt Kornelsen /24/ zu einem ähnlichen Ergebnis. Seine mit Krypton bestrahlten Wolframpro-

ben mußten auf 1600 K erhitzt werden, bis das eingelagerte Edelgas aus nicht oberflächenbeeinflussten Plätzen entwich.

11.3.2 Bindung Leerstelle - Fremdatom

Ein abweichender Mechanismus wird von Miller /62/ vorgeschlagen und von Warburton /63/ weiterentwickelt. Ein auf einem Gitterplatz sitzendes Fremdatom kann für kurze Zeit auf einen benachbarten Zwischengitterplatz springen. Die zurückbleibende Leerstelle bleibt noch an das Fremdatom gebunden. Es ist also nur eine geringere Aktivierungsenergie notwendig als zur vollständigen Befreiung ins Zwischengitter. Die Leerstelle ist auf äquivalenten Plätzen bezüglich des Zwischengitteratoms beweglich. Die Sprungfrequenz ist dabei von der einer freien Leerstelle verschieden.

Auch nach diesem Prozeß dürfte die Aktivierung eines Kryptonatoms in Wolfram einige eV erfordern, so daß eine thermisch aktivierte Diffusion bei tieferen Temperaturen nicht möglich ist.

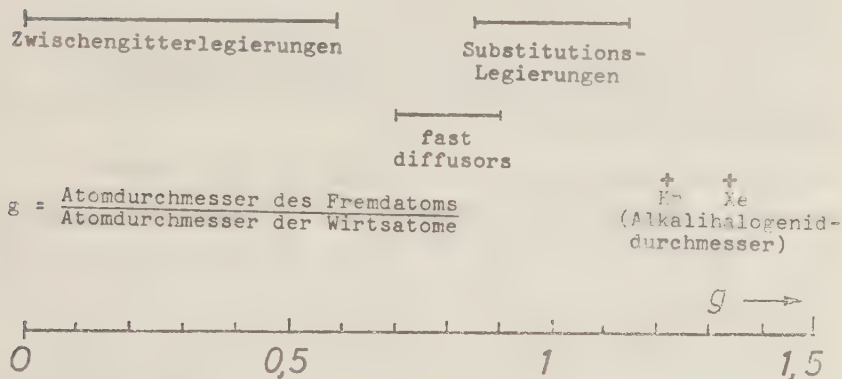
11.4 Folgerungen

Die Tatsache, daß man durch Vor- oder Nachbestrahlung /30/ /21/ - also durch Erzeugung von Frenkeldefekten - den Ausläufer der Tiefenverteilung vollständig unterdrücken kann, läßt ebenfalls darauf schließen, daß die diffundierenden Fremdatome an Defekten irreversibel festgehalten werden.

Als wahrscheinlichster Prozeß kann der bereits in /20/ vorgeschlagene Mechanismus gelten:

Nur solche Atome, die bei der Implantation auf Zwischengitterplätzen zur Ruhe gekommen sind und von Defekten weit genug entfernt sind, können an der Diffusion teilnehmen. Sie wandern nach dem Zwischengittermechanismus bis sie von einem Defekt festgehalten werden.

Das Zustandekommen der geringen Aktivierungsenergie ist aber, ebenso wie bei den "fast diffusors", noch nicht verstanden. Im Vergleich fällt vor allem auf, daß das Verhältnis von Atomgröße des Fremdatoms zu der der Wirtsatome im Fall von Krypton in Wolfram noch größer ist als bei den fast diffusors.



Größenverhältnisse für gelöste Atome

Wenn sich so große Fremdatome auf Zwischengitterplätzen aufhalten, dann müssen- makroskopisch betrachtet - die Fremd-atome und ihre nähere Umgebung unter sehr hohem Druck stehen. Dies führt zu starken gegenseitigen Überlappungen der Elektronenhüllen. Bei den fast diffusors wurde ja auch eine Abhängigkeit von der Elektronenstruktur beider Atomsorten beobachtet. Bei hohen Drücken muß außerdem mit Umordnungen von Elektronenstrukturen gerechnet werden. Für derartige Prozesse speziell bei Übergangselementen gibt es experimentelle Hinweise aus Hochdruckversuchen /64/.

12. Verschiedene Modelle zur Erklärung der Höhe des Ausläufers

Die Höhe des Ausläufers (Abb. 7) gibt an, wieviele Projektilatome bezogen auf die Gesamtmenge am Diffusionsprozeß teilgenommen haben. Diese Menge wird durch das Temperaturprogramm bestimmt, dem die Probe nach der Bestrahlung unterworfen wurde. Entscheidend ist die Temperatur, bis zu der die Probe nach der Bestrahlung erwärmt wurde, während die Temperzeit keinen oder nur geringen Einfluß hat.

Im folgenden Abschnitt sollen verschiedene Modelle darauf untersucht werden, ob sie zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse in Frage kommen.

12.1 Gleichgewichtszustand

Zeitabhängigkeit entfällt, wenn der Diffusion ein geschwindigkeitsbestimmendes Gleichgewicht vorgelagert ist. Der Prozeß $A \rightleftharpoons B$ befindet sich im Gleichgewicht, wenn $M_A c_{AB} = M_B c_{BA}$ gilt. M_A und M_B sind die Mengen im Zustand A bzw. B und c_{AB} und c_{BA} die Reaktionsgeschwindigkeiten jeweils in einer Richtung. Bezogen auf die Gesamtmenge $M = M_A + M_B$ erhält man

$$M_B = M \cdot \frac{c_{AB} + c_{BA}}{c_{AB}}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind im allgemeinen temperaturabhängig, so daß die Menge M_B ebenfalls von der Temperatur abhängt. Im vorliegenden Fall könnten die beiden Reaktionen z.B. Befreiung aus Haftstellen und Wiedereinfang sein.

Gleichgewichtszustände stellen sich nur ein, wenn der Austausch in beiden Richtungen stattfinden kann. Im vorliegenden Fall ist aber nach Abschnitt 8 die Diffusion der Kryptonatome so rasch, daß Atome, die ihre Ausgangshaft-

stelle verlassen haben, aus dem angenommenen Gleichgewicht entfernt werden, weil sie nach kurzer Zeit an tiefen Haftstellen, die sie nicht mehr verlassen können, eingefangen werden. Die Reaktion müßte also einseitig ablaufen.

12.2 Quasistationärer Zustand

Ein nur in einer Richtung ablaufender Prozeß wird, wenn z.B. M_A als sehr groß gegen M_B angenommen wird und die Reaktionsgeschwindigkeiten gleiche Größenordnung haben, durch

$$\dot{M}_A = M_A \cdot c_{AB}$$

bestimmt. In diesem Fall kann sich ein zeitlich unveränderliches Diffusionsprofil einstellen. Die Menge M_B im Inneren des Kristalls müßte dann aber mit der Zeit zunehmen. Die integralen Tiefenverteilungen erfassen auch die Menge im Inneren des Kristalls. Eine zeitliche Änderung wurde aber nicht beobachtet.

Es ist daher unwahrscheinlich, daß ein stationäres oder quasistationäres Gleichgewicht geschwindigkeitsbestimmend vorgelagert ist.

12.3 Haftstellenmodelle

Der entscheidende Schritt muß also bereits vor Beginn des Diffusionsvorgangs gesucht werden. Es wird angenommen, daß die in Frage kommenden Atome bei der Implantation auf Plätzen zu liegen kommen, von denen aus Diffusion erst nach thermischer Aktivierung möglich ist. Die Bindung an einen bestimmten Platz kann durch eine Potentialmulde dargestellt werden, deren Tiefe der Bindungsenergie entspricht.

12.3.1 Haftstellen mit einer einzigen Aktivierungsenergie

Die Zahl der Pro Zeiteinheit befreiten
Projektilatome ist

$$-\frac{dN}{dt} = N(t) \cdot A \cdot \exp(-\Delta G/kT),$$



wobei $N(t)$ die Zahl der im Augenblick t besetzten Haftstellen bedeutet. A ist ein Frequenzfaktor und ΔG die freie Enthalpie, die die Tiefe der Potentialmulde beschreibt. Wenn zu Beginn des Prozesses die Zahl der besetzten Haftstellen $N(0)$ ist, so sind nach der Zeit t noch

$$N(t) = N(0) \cdot \exp(-t/\tau)$$

besetzt. Der Bruchteil an befreiten Atomen ist also

$$M(t) = \frac{N(0) - N(t)}{N(0)} = 1 - \exp(-t/\tau)$$

Die charakteristische Zeit τ gibt an, nach welcher Zeit Haftstellen mit der Tiefe ΔG bis zur Besetzung $N(0)/e$ entleert sind. Mit $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ gilt

$$\tau = \frac{1}{A} \cdot \exp(\Delta G/kT) = \frac{1}{A} \exp(-\Delta S/k) \cdot \exp(\Delta H/kT)$$

Die Haftstellen können nicht entleert werden, wenn die Temperzeit viel kürzer ist als die Zeitkonstante ($t \ll \tau$). Ist die Temperzeit viel länger als die Zeitkonstante ($t \gg \tau$), so sind nach der Temperbehandlung alle Haftstellen entleert. Die befreite Menge ist für diese beiden Fälle weder von der Temperatur noch von der Zeit abhängig; sie umfaßt alle bzw. keine diffundierbaren Atome. Verschiedene Mengen erhält man nur für den Fall $t \sim \tau$. Dann ist die befreite Menge aber auch abhängig von der Temperzeit. Haftstellen mit einer einzigen Aktivierungsenergie können also den experimentellen Befund nicht erklären.

12.3.2 Asymmetrische Haftstellen

Ein zeitunabhängiges Ergebnis findet man für Haftstellen, die über zwei konkurrierende Prozesse mit verschiedenen freien Enthalpien ΔG_1 und ΔG_2 entleert werden können.

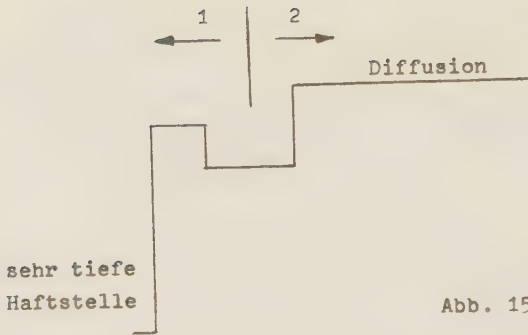


Nach Zeiten, die viel größer sind als die zu ΔG_1 gehörige Zeitkonstante, gilt für das Verhältnis der über beide Prozesse entwichenen Mengen

$$\frac{M_2}{M_1} = e^{-\frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{kT}} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{q}{kT}}$$

q ist die Differenz der Aktivierungsenergien $\Delta H_2 - \Delta H_1$, die Gewichtungsfaktoren g_1 und g_2 enthalten die Entropiedifferenzen.

Wenn wir annehmen, daß der Prozeß 1 dazu führt, daß ein Projektilatom endgültig festgehalten wird, während nach dem Prozeß 2 die Diffusion ins Innere des Kristalls beginnt (Abb. 15), so könnte damit die Abhängigkeit der diffundierten Menge von der Temperatur ohne Zeitabhängigkeit erklärt werden. Während des Einstellens der Temperatur beim Experiment werden die Temperaturen zwischen 77 K und der gewünschten durchlaufen. Dieser Vorgang nimmt einige Minuten in Anspruch. Da bei tieferen Temperaturen die Befreiung in die Richtung mit kleinerer Aktivierungsenergie, also



zur tiefen Haftstelle-hin, bevorzugt wird, wären bereits bevor die Endtemperatur erreicht ist, alle Atome endgültig eingefangen. Nach den experimentellen Bedingungen ist also diese Erklärung ebenfalls nicht möglich.

12.3.3 Verschiedene Haftstellen mit einem Spektrum von Aktivierungsenergien

Die Zahl der befreiten Atome aus Haftstellen hängt hauptsächlich von der Temperatur ab, wenn die Fremdatome vor der Diffusion in Haftstellen mit verschiedenen Aktivierungsenergien liegen. Entsprechend der Temperatur werden Haftstellen bis zu einer bestimmten Aktivierungsenergie vollständig entleert ($t \gg \tau$). Der daran anschließende Bereich im Spektrum mit höheren Aktivierungsenergien ($t \sim \tau$) liefert einen zeitabhängigen Beitrag, der sich jedoch nur entsprechend der Häufigkeit der betreffenden Haftstellen auswirken kann. In Tabelle 6 sind die charakteristischen Zeiten für verschiedene Aktivierungsenergien bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Ebenso wie in den folgenden Darstellungen und Abschätzungen wurde der Einfluß der Entropie vernachlässigt ($\Delta S \approx 0$), als Frequenz wurde $A = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt. Wegen des exponentiellen Zusammenhangs haben Änderungen der Schwingungsfrequenz nur wenig Einfluß auf Abschätzungen von Aktivierungsenergien.

Tab. 6: Charakteristische Zeiten für Haftstellen mit der Aktivierungsenergie ΔH bei verschiedenen Temperaturen

ΔH (eV)	Temperatur (K)					
	200 K	220 K	240 K	260 K	280 K	300 K
0.1	$3.3 \cdot 10^{-12}$	$1.95 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$8.7 \cdot 10^{-13}$	$6.3 \cdot 10^{-13}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$
0.2	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$3.8 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$7.5 \cdot 10^{-11}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$
0.3	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
0.4	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$5.7 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$
0.5	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
0.6	13.2	0.56	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
0.7	4370	108	5.0	0.37	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$
0.8	$1.4 \cdot 10^6$	$2.1 \cdot 10^4$	631	32	2.5	0.27
0.9	$4.8 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^6$	$8.0 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^3$	158	13.2
1.0	$1.6 \cdot 10^{11}$	$8.1 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^7$	$24 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^4$	631

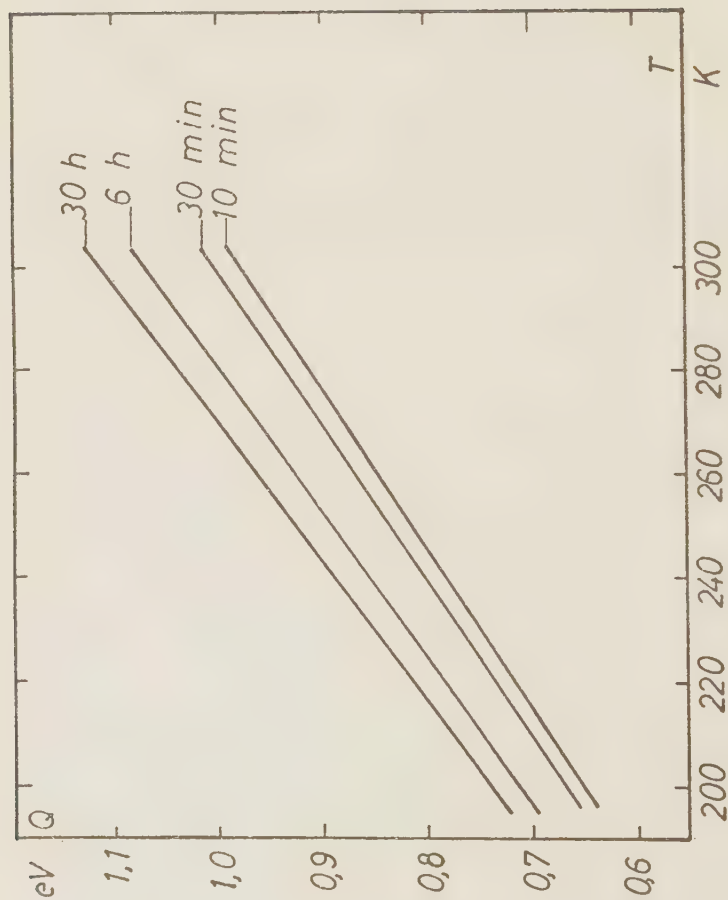


Abb. 16 Entleerung von Haftstellen auf 10 %

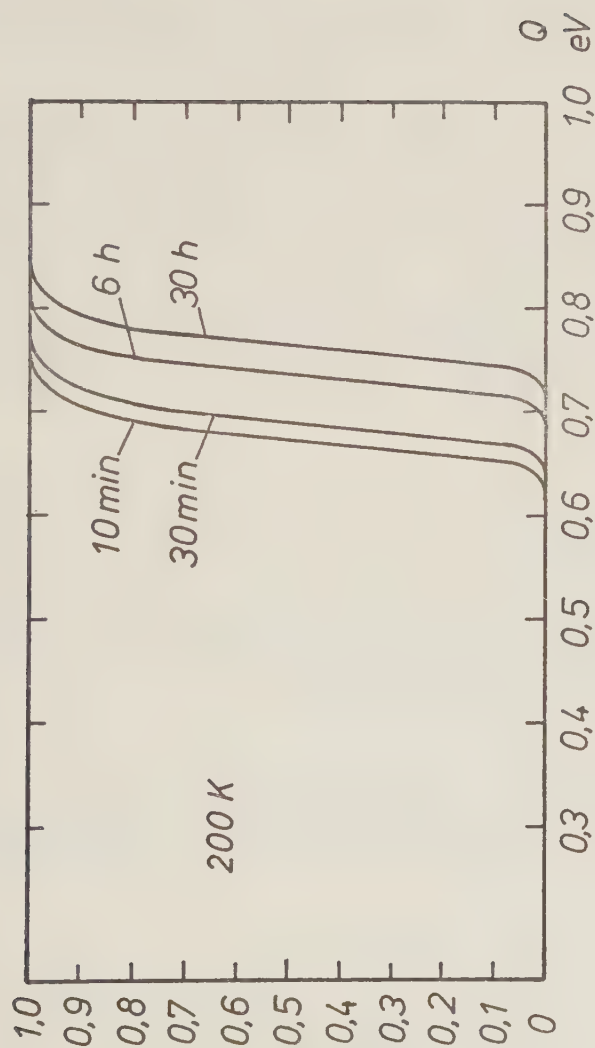


Abb. 17 Besetzungszustände von Haftstellen der Energie Q
nach der angegebenen Temperaturzeit

Abbildung 16 gibt an bis zu welchen Aktivierungsenergien Haftstellen bei vorgegebener Temperatur noch entleert werden. Als entleert gelten solche Haftstellen, deren Besetzung nach der angegebenen Zeit auf weniger als 10 % der Anfangsbesetzung abgesunken ist. Die Grenze zwischen den entleerten und den nicht entleerten Haftstellen ist sehr scharf (Abb. 17). Kleine Änderungen der Temperzeit verschieben die Grenze nur wenig. Vorausgesetzt, daß das Spektrum der Aktivierungsenergien keine scharfen Spitzen aufweist, wirken sich mäßige Veränderungen der Temperzeit nur schwach auf die Zahl der befreiten Atome aus. Die Tiefe der Haftstellen, die bei einer bestimmten Temperatur gerade noch entleert werden können, - konstante Temperzeiten vorausgesetzt - ist proportional zur Temperatur.

Die Auswertung nach diesem Modell ergibt, daß bei Temperaturen zwischen 196 und 295 K Haftstellen mit Aktivierungsenergien zwischen

0,65 und 1,05 eV

entleert wurden. Die Zahl der Atome, die in den Ausläufer gelangen, steigt etwa linear mit der Temperatur an (Abb. 9).

12.3.4 Deutung des Verhaltens

Es ist anzunehmen, daß die größten Zwischengitterplätze, in Wolfram also die Tetraederplätze (vgl. Abschn. 9.1), die tiefsten Potentialminima darstellen. Zum Verlassen eines solchen Platzes muß eine bestimmte Aktivierungsenergie aufgebracht werden.

Volumenverändernde Einschlüsse in einem elastischen Körper verursachen Spannungen. Jeder Punkt in der Umgebung der Störung wird um eine bestimmte Strecke verschoben. Damit verändern sich auch die Abstände der einzelnen Gitteratome, d.h.

auch die Größen der Zwischengitterlücken. Mit zunehmender Entfernung von dem Einschluss nehmen die Verschiebungen ab. Für die Wechselwirkung zwischen zwei volumenverändernden Einschlüssen in einem unbegrenzten elastischen Körper gilt

$$W = \frac{A^{\frac{1}{2}}}{r^m}$$

Der Exponent m hat im isotropen Fall den Wert 6, bei kubischer Symmetrie gilt $m = 3$ /65/66/.

In der Umgebung von Leerstellen im Kristall wird das Gitter im Mittel aufgeweitet, so daß die Aktivierungsenergien zur Befreiung aus Zwischengitterlücken größer werden. Man kann annehmen, daß ein Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien Q zur Befreiung aus den Zwischengitterlücken und dem Abstand r zwischen Leerstelle und Fremdatom beschrieben wird durch die Beziehung

$$Q = \frac{A}{r^n} + Q_D$$

Q_D ist die Aktivierungsenergie für die freie Diffusion eines Zwischengitteratoms im sonst ungestörten Kristall. Der Bereich um eine Leerstelle, in dem Fremdatome auf verzerrten Zwischengitterplätzen unbeweglich sind, schrumpft mit steigender Temperatur. Bei statistischer Verteilung der Ausgangslagen im Raum können also entsprechend der Verminderung der Einflußbereiche von Leerstellen mehr Fremdatome diffundieren.

Die Häufigkeit von Zwischengitterplätzen im Abstand r von einem Defekt ist

$$dn \propto r^2 dr$$

Mit $r = \left(\frac{A}{Q - Q_D} \right)^{1/n}$ erhält man

$$\frac{dn}{dQ}(Q) = \frac{dn}{dr} \cdot \frac{dr}{dQ} \propto (Q - Q_D)^{-\frac{n+3}{n}}$$

Bei statistischer Verteilung der Ausgangsplätze im Raum werden danach pro Energieintervall mehr Zwischengitter-Atome in Haftstellen mit niedriger Aktivierungsenergie zur Befreiung als in solchen mit hoher festgehalten; dies bedeutet, daß dn/dQ von $Q = 0,65$ bis $1,05$ eV um einen Faktor 3 bis 4 abnimmt.

Ein Teil der befreiten Atome wird aber wieder in tieferen Haftstellen eingefangen (retrapping; vgl. Abschn. 7.5, 12.3.2). Auf diese Weise werden tiefere Haftstellen stärker besetzt als der ursprünglichen Verteilung entspricht; es kann sogar dazu führen, daß nach dem Aufheizen die tiefen Haftstellen stärker besetzt sind als die flachen vor dem Aufheizen. Experimentell wurde festgestellt, daß im untersuchten Bereich aus gleich großen Intervallen für die Aktivierungsenergie etwa gleich viele Kryptonatome zur Diffusion in den Ausläufer freigesetzt werden (Abb. 9). Das Ergebnis ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Wiedereinfang stattfindet.

13. Schlußfolgerungen

Nach der Implantation sind die Fremdatome an Defekte gebunden. Die Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Fremdatom von dem Defekt zu lösen, hängt vom Abstand ab.

Bei Überlegungen, ob und wie sich ein Ausläufer der Tiefenverteilung ausbilden kann, sind hauptsächlich zwei Prozesse zu betrachten:

1. die Aktivierung aus den Haftstellen, von denen aus die Diffusion beginnt, und
2. der Diffusionsvorgang selbst.

Atome, die in ihren Ausgangslagen beweglich geworden sind, können nur dann über größere Strecken diffundieren, wenn die Aktivierungsenergie für die Diffusion kleiner ist als die für die Befreiung aus den Ausgangslagen. Die Aktivierungsenergien $Q_D < 0,3$ eV für die Diffusion und $0,65 < Q < 1,05$ eV für die Befreiung, die auf unabhängige Weise gewonnen wurden, erfüllten diese Bedingung. Das kontinuierliche Spektrum für die Aktivierungsenergien zur Befreiung wird aus der nahezu kontinuierlichen Abstandsverteilung zwischen Defekten und implantierten Atomen verständlich.

14. Zusammenfassung

Ein Wolfram-Kristall wurde bei 77 K in $\langle 100 \rangle$ -Richtung mit Krypton-85-Ionen von 27 keV bestrahlt. Anschließend wurde die Probe einem Aufheizprogramm zwischen 200 und 300 K unterworfen. Durch Nachbestrahlung der Probe bei 77 K mit $\propto$ -Teilchen konnte das beim Tempern erhaltene Profil fixiert werden. Zur Bestimmung der Tiefenverteilung wurde die Probe dann bei Raumtemperatur durch Anodische Oxidation und nachfolgendes Ablösen der Oxidschicht schrittweise abgetragen. Die Menge der noch in der Probe enthaltenen Krypton-85-Atome konnte nach jedem Abtrageschritt aus der β -Aktivität ermittelt werden.

Die Ausläufer der integralen Tiefenverteilungen weisen für alle Temperbehandlungen den gleichen Abfall auf.

Unter der Voraussetzung, daß die Diffusion in einem Medium erfolgt, in dem Haftstellen diffundierende Teilchen irreversibel einfangen und an der weiteren Bewegung hindern, wurden Profile für verschiedene Diffusionsweglängen berechnet. Durch Vergleich der gemessenen mit den berechneten Verteilungen konnten die bestimmenden Größen der Diffusion einseitig eingegrenzt werden:

$$D_0 > 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Q < 0,3 \text{ eV}$$

Verschiedene Modelle für die Diffusion werden diskutiert. Wahrscheinlich kommt nur, wie bereits früher angenommen wurde, Zwischengitterdiffusion in Frage.

Außerdem zeigen die Experimente, daß die Menge der diffundierten Atome von der Temperatur, aber nur sehr wenig von der Zeit der Temperbehandlung abhängt. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge der Fremdatome, die in den Ausläufer gelangen, etwa linear mit der Temperatur zu.

Verschiedene Modelle zur Erklärung dieses Ergebnisses werden diskutiert. Es muß angenommen werden, daß die implantierten Fremdatome vor Beginn der Diffusion in Haftstellen liegen, deren Tiefenverteilung kontinuierlich ist. Im Experiment wurde der Bereich zwischen 0.65 und 1.05 eV erfaßt. Verschiedene Haftstellentiefen sind bei Annahme verschiedener Abstände zwischen den Fremdatomen und Quellen von Gitterverzerrungen verständlich.

Herrn Prof. Dr. R. Sizmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Unterstützung bei ihrer Durchführung und für viele wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. G. Staudenmaier und Herrn Dr. F. Bell danke ich für langjährige, fruchtbare Zusammenarbeit und klärende Gespräche über auftretende Probleme.

Zahlreichen Mitarbeitern des Lehrstuhls Prof. Dr. R. Sizmann, insbesondere Herrn H. Bradatsch, sowie den Herren der Werkstatt gilt mein Dank für gute Zusammenarbeit.

15. Literaturverzeichnis

- /1/ J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiøtt, Mat.Fys.Medd. Dan. Vid. Selsk. 33/14 (1963)
- /2/ B. Domeij, F. Brown, J.A. Davies, G.R.Piercy, E.V.Kornelsen, Phys. Rev. Lett. 12, 363 (1964)
- /3/ G. Dearnaly, M.A. Wilkins, P.A. Goode, Second Int.Conf. on Ion Implantation in Semiconductors, Springer-Verlag 1971
- /4/ O.B. Firsov, Sovj. Phys. JETP 9, 1076 (1959)
- /5/ Channeling; Theory, Observations and Applications, Hrsg. D.V. Morgan, Wiley 1972
- /6/ J.M. Poate in /5/, Seite 115
- /7/ J.L. Whitton in /5/, Seite 225
- /8/ M. Ruhbaum, Dissertation, LMU München (1973)
- /9/ P. Hvelplund, B. Fastrup, Phys.Rev. 165, 408 (1968)
- /10/ J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev. 124, 128 (1961)
- /11/ J. Lindhard, Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk, 34/14 (1965)
- /12/ C. Varelas, R. Sizmann, Radiation effects 16, 211 (1972)
- /13/ G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep.Prog.Phys. 18, 1 (1955)
- /14/ H.H. Neely, D.W. Keefer, A. Sosin, phys.stat.sol (b) 48, 387 (1971)
- /15/ K.B. Winterbon, P. Sigmund, J.B. Sanders, Mat.Fys.Medd. Dan.Vid.Selsk 37/14 (1970)
- /16/ H.H. Andersen, P. Sigmund, Nucl.Instr.Meth. 38, 238 (1965)
- /17/ L. Eriksson, J.A. Davies, P. Jespergaard, Phys. Rev. 161, 219 (1967)
- /18/ C. Erginsoy, Phys. Rev. Lett. 12, 366 (1964)
- /19/ J.O. McCaldin, J.A. Brinkman, Phys. Lett. 12, 221 (1965)
- /20/ J.A. Davies, P. Jespergård, Can.J.Phys. 42, 364 (1964)
- /21/ H. Herrmann, H. Lutz, R. Sizmann, Z. Naturforschung 21a, 365 (1966)
- /22/ E.V. Kornelsen, Can.J.Phys. 42, 364 (1964)

- /23/ E.V. Kornelsen, M.K. Sinha, Can.J.Phys. 46, 613 (1968)
- /24/ E.V. Kornelsen, M.K. Sinha, J.Appl.Phys. 39, 4546 (1968)
- /25/ R.E. Pawel, T.S. Lundy, J.Appl.Phys. 15, 435 (1964)
- /26/ M.W. Thompson: Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge 1966
- /27/ A.G. Smith, G. Carter, Rad. eff. 12, 63 (1972)
- /28/ Chr. Lehmann, G. Leibfried, Z.Phys. 162 ,203 (1961)
- /29/ L.M. Howe, D.A.Channing, Can.J.Phys. 45, 2567 (1967)
- /30/ J.A. Davies, L. Eriksson, J.L. Whitton, Can.J.Phys. 46, 573 (1968)
- /31/ R.J. Glauber, Phys. Rev. 98, 1692 (1955)
- /32/ K. Lonsdale, Acta Cryst. 1, 142 (1948)
- /33/ T. Ashworth, M. Rechowicz, Cryogenics 8, 361 (1968)
- /34/ W.J. Mc G. Tegart, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, London 1959
- /35/ G. Dürr, Diplomarbeit, Sektion Physik LMU (1969)
- /36/ M. Mc Cargo, J.A. Davies, F. Brown, Can.J.Phys. 41, 1231 (1963)
- /37/ E.V. Kornelsen, F. Brown, J.A. Davies, B. Domeij, G.R.Piercy, Phys.Rev. 136, 849 (1964)
- /38/ K. Wittmaak, Dissertation, Universität München 1969
- /39/ G.J. Lück, Dissertation TH München (1965)
- /40/ C. Zener, Imperfections in nearly perfect crystals. (Hrsg. Shockley, Hollomon, Maurer, Seitz), Wiley 1952
- /41/ P.G. Shewman, Diffusion in solids, Mc Graw Hill 1963
- /42/ Y. Adda, J. Philibert, La Diffusion dans les Solides, Saclay-Paris 1966
- /43/ R.H. Condit, D.N. Beshers, Trans.Met.Soc. AIME 239 680 (1967)
- /44/ J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956

- /45/ I. Dienes, H. Damask, Point defects in Metals,
London 1963
- /46/ P.V. Dankwerts, Trans Faraday Soc. 16, 300 (1950)
17, 1014 (1951)
- /47/ D.N. Beshers, An Investigation of Interstitial sites
in the bcc Lattice UCRL-7184 Chemistry, UC-4, TID-4500
- /48/ H.D. Carstanjen, Dissertation LMU München 1973
- /49/ M.J. Norgett, A.B. Lidiard, Phil.Mag.18, 1193 (1968)
- /50/ D.E. Rimmer, A.H. Cottrell, Phil.Mag. 2, 1345 (1957)
- /51/ L.S. Darken, R.W. Gurry, Physical Chemistry of
Metals 1953
- /52/ R.A. Johnson in Diffusion in body centered cubic metals
Hrsg.: American Society for Metals(1965) S. 357
- /53/ Vacancies and Interstitials in Metals, Amsterdam 1970,
Hrsg. A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, J. Diehl
- /54/ J. Nihoul in 52, S. 839
- /55/ W. Kunz, phys.stat.sol (b), 48, 387 (1971)
- /56/ M.W. Thompson, Phil.Mag. 5 , 278 (1960)
- /57/ M. Sparks, Phys. Rev. 184 , 416 (1969)
- /58/ A. Ferro, J.Appl.Phys. 28 , 895 (1957)
- /59/ A. Seeger, K.P. Chik, Phys.stat.sol. 29 , 455 (1968)
- /60/ T.R. Anthony in 52 , S. 935
- /61/ F.C. Frank, D. Turnbull, Phys. Rev. 104, 617 (1956)
- /62/ J.W. Miller, Phys.Rev. 188, 1074 (1969)
- /63/ W.K. Warburton, Phys. Rev. B 7, 1330, 1341 (1973)
- /64/ H.G. Drickamer in Solids under Pressure
Hrsg.: W.Paul, D.M. Warschauer 1963
- /65/ J.D. Eshelby, Solid State Physics 3, 79 (1956)
- /66/ R. Siems, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich-
Nr. 545 (1968)

Lebenslauf

Geburt: 6. Juni 1940 in Langenbielau/Schlesien

Eltern: Helene Centmayer, geb. Deschler
Konrad Centmayer, Textilingenieur

Schule: 1946 - 50 Volksschule Haunstetten b. Augsburg
1950 - 55 Realgymnasium Augsburg
1955 - 60 Oberrealschule Kempten/Allgäu
1960 Abitur

Studium: 1960 - 65 Technische Hochschule München,
Physik
1965 Abschluß als Diplom-Ingenieur

Beruf: Seit 1966 Bei der Sektion Physik der Universität München

Ausarbeitung der vorgelegten Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. R. Sizmann

